

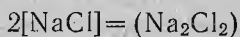
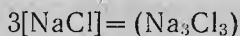
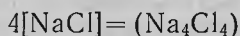
А. К. БАЕВ

## К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИИ

В связи с малой изученностью парообразного состояния до недавнего времени принимали, что при фазовом превращении конденсированное состояние — пар сложные формы распадаются с образованием в основном мономерных молекул. Однако исследования по определению молекулярного веса паров поставили под сомнение это положение, а последующие масс-спектрометрические исследования позволили установить состав полимерных молекул. Примерами существования в парах сложных форм могут служить окислы ( $W_3O_9$ ,  $Mo_5O_{15}$  [1]), галогениды алюминия ( $Al_2X_6$ ) [2], щелочных металлов ( $M_2X_2$ ,  $M_3X_3$ ,  $M_4X_4$ ) [3], оксигалогениды ( $B_3O_3F_3$  [4]) и др.

Знание концентрации соединений, находящихся в парах, дало основание для рассмотрения протекающих в газовой фазе процессов диссоциации полимерных молекул. Например, наличие в парах у галогенидов щелочных металлов сложных молекул позволяет представить целую плеяду равновесных процессов и в частности для сублимации хлористого натрия:

### С х е м а 1



Обилие процессов диссоциации в паре, а также при сублимации, испарении указывает на приближенный характер установленных по суммарному давлению пара термодинамических характеристик.

Кроме того, обилие форм молекул, концентрации которых резко различны и уменьшаются в ряду  $NaCl$ ,  $Na_2Cl_2$ ,  $Na_3Cl_3$  и  $Na_4Cl_4$ , при координационном числе (к. ч.) в твердом состоянии, равном шести, указывает на развитость, глубину процессов диссоциации и на разрушение кристаллической структуры при сублимации. Рентгенографические исследования соединений в твердом и расплавленном состояниях в свою очередь привели к выводу, что при температурах, близких к плавлению, расплавы обнаруживают значительную степень упорядоченности в относительном расположении их частиц [5, 6]; при этом расположение ионов примерно такое же, как у соответствующих кристаллов [7]. Это положение позволяет предполагать, что в процессе плавления разрушение структуры кристалла осуществляется в результате разрыва (дис-

социации) связей между ионами. Поэтому нет причин для разобщения процессов полиморфного превращения, плавления, сублимации, испарения от процессов диссоциации в газовой фазе полимерных молекул, мономерных молекул на составляющие при частичном или полном разложении и диссоциации веществ в кристаллическом состоянии.

Действительно, если учесть, что у соединений преимущественно ионным типом связи в кристаллическом состоянии понятие молекулы отсутствует, то, следовательно, коэффициенты в уравнениях схемы 1, отражающие материальный баланс, выполняют второстепенную роль и одновременно скрывают сущность протекающих процессов.

Поставив, таким образом, вопрос о химической природе фазовых превращений ниже рассмотрим эти процессы и взаимосвязь температур плавления с энергетическими характеристиками. Современные данные по составу пара, структуре твердого, расплавленного состояния, в том числе электронографические для парообразного состояния, позволяют установить определенную последовательность между строением веществ в различных агрегатных состояниях, изменением к. ч., изменением, способностью к образованию комплексных ионов и полимерных молекул. Решение этих вопросов осложняется рядом дополнительных факторов (например, кратностью связи), поэтому прежде всего следует остановиться на анализе галогенидов, в которых проявляется ординарная (хлориды-йодиды) или близкая к ней (фториды) связь.

**Относительно полиморфного превращения и аналогии в изменении типа кристаллической структуры от размера иона и температуры.** Как известно, образование кристаллической структуры того или иного типа связано главным образом с влиянием размера частиц, образующих соединение, и типом химической связи между ними [8—16].

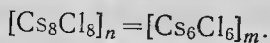
Если учесть, что даже у галогенидов щелочных металлов от цезиевых солей к литиевым и от фторидов к йодидам имеет место отступление от ионного характера связи ко все более ковалентному и что они имеют различный тип структуры, природу полиморфного превращения можно рассматривать с позиции степени ионности, или ковалентности связи. Так как с увеличением ковалентного характера связи взаимодействие становится более локальным и относительно более прочным в ближнем порядке при одновременном снижении общей доли и энергии взаимодействия с неконтактирующими ионами, можно предположить, что по мере увеличения ковалентности происходит возрастание степени направленности связи. Это подтверждается снижением маделунговского потенциала, например тип CsCl характеризуется значением 1,763 и тип NaCl значением 1,748, и оно объясняет переход от ионной к слоистой и молекулярной кристаллической структуре.

Можно также предполагать, что степень направленности возрастает с увеличением валентности катиона, и поэтому слоистые и молекулярные структуры становятся более распространенными, и вероятность образования ионной структуры уменьшается. Так, если галогениды щелочных металлов образуют координационную структуру с максимальным значением ионности связи, хотя они уже подразделяются на тип NaCl и CsCl с к. ч. соответственно шесть и восемь, для галогенидов второй группы наиболее характерно образование слоистых решеток [11]. У соединений третьей группы ( $MX_3$ ) только некоторые фториды образуют структуру с координационной решеткой. При повышении валентности у соединений  $MX_n$  ионные структуры все менее характерны

и наблюдается переход к молекулярной решетке. Если в молекулярной решетке общая энергия взаимодействия в основном локализована внутри молекулы, к. ч. равно валентности и между молекулами существует вандерваальсовская связь, то в слоистой решетке имеет место преимущественно взаимодействие атома с каким-либо атомом по слою, в ионной же решетке ионы взаимодействуют равномерно по всем направлениям, и, помимо ближней координации, в этих структурах существует взаимодействие между не контактирующими друг с другом ионами, разделенными многими слоями.

Таким образом, вследствие возрастания направленности связи в ряду ионная (трехмерная) — слоистая — молекулярная решетка происходит снижение маделунговского потенциала, другими словами, уменьшается способность атома, иона удерживать повышенное по сравнению с валентностью атомов число ионов противоположного знака. Именно это обстоятельство приводит к увеличению летучести, уменьшению теплоты плавления, снижению  $T_{пл}$ ,  $T_{кип}$  и разности  $T_{к} - T_{пл}$ .

Однако, помимо отмеченных особенностей, на образование типа кристаллической структуры существенное влияние оказывает изменение температуры. Можно сделать предположение, что, поскольку при плавлении и сублимации происходит уменьшение расстояния между атомами и возрастание степени ковалентности [14, 17—22], переход одной модификации в другую при нагревании также связан с увеличением доли ковалентного характера связи. Следовательно, чем выше температура, тем больше степень направленности связи, что обуславливает перераспределение энергии взаимодействия, уменьшая взаимодействие между не контактирующими ионами и увеличивая энергию ближней координации. Это приводит к понижению маделунговского потенциала, в результате чего среднее к. ч. в кристалле непременно должно уменьшаться даже при сохранении числа координирующихся ионов в ближнем окружении, т. е. не изменяя к. ч. этой сферы. Это подтверждается приведенными выше значениями констант Маделунга для CsCl с типом структуры хлорида цезия и хлорида натрия. Таким образом, влияние температуры на изменение структуры вещества состоит в повышении направленности связи. Совершенно очевидно, что в зависимости от природы вещества и прежде всего от доли ионности связи у отдельных соединений снижение энергии взаимодействия с температурой и увеличение степени направленности связи сказывается по-разному даже в широком температурном интервале. При этом возможно либо отсутствие изменения координации, либо более существенное снижение к. ч. Так как в последнем случае нагревание сопровождается увеличением сил отталкивания у координирующихся ионов, то при некоторой температуре, характерной для данного вещества, уже невозможно расположение первоначального числа ионов, и структура кристаллической решетки претерпевает изменение с образованием типа структуры с пониженным к. ч. Так, например, при нагревании хлористого цезия до  $445^\circ$  эта соль меняет характерную для нее при низких температурах кристаллическую структуру типа CsCl с к. ч. восемь на структуру типа NaCl с к. ч. шесть [7], т. е. осуществляется процесс преобразования структуры в результате разрыва связей дальней и ближней координации



При нагревании фтористого свинца его ромбическая решетка с к. ч. девять меняется на кубическую, и к. ч. уменьшается на единицу. Кубическая решетка  $\beta$  TII изменяется на ромбическую, и к. ч. снижается с 8 до 7 [11]. В случае йодистого серебра образуется три модификации —  $\gamma$  AgI,  $\alpha$  AgI и  $\beta$  AgI с кристаллической структурой — кубическая «С», кубическая и гексагональная, для которых характерно постоянство к. ч. (четыре). Вероятно, это связано с тем, что в силу высокой взаимной поляризуемости ионов  $I^-$  и  $Ag^+$  повышение температуры не существенно сказывается на их деформируемости, хотя силы взаимодействия с ионами дальнего порядка при этом заметно ослабевают. Существование трех модификаций у AgI напоминает ступенчатую диссоциацию, в результате которой уменьшается число координационных сфер и среднее к. ч., т. е. происходит упрощение структуры.

В табл. 1 приведены теплоты полиморфного превращения и плавления ряда галогенидных соединений. Из этой таблицы видно, что теп-

Таблица 1

Характеристики полиморфного превращения и плавления

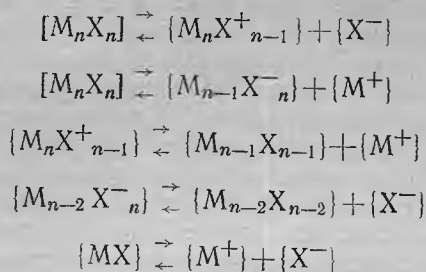
Соединение	$t^\circ$ пф. пр	$\Delta H^\circ$ пф. пр., ккал/моль	Энергия отрыва атома* от газ. мол.	$\Delta H_{пл}$	$\Delta H^\circ$ обр., ккал/моль
BeF <sub>2</sub>	220	0,170	141	(6,0)	227
BeF <sub>2</sub>	454	0,236	141	(6,0)	227
HgI <sub>2</sub>	130	0,65	59,8	4,50	25,2
SrCl <sub>2</sub>	729	0,65	146	4,10	198
CCl <sub>4</sub>	—48	1,08	—	—	33,2
CaF <sub>2</sub>	1151	1,14	191	6,78	290,2
CsCl	452	1,3	102,5	—	—
CuI	402	—	70	—	—
CBr <sub>4</sub>	47	1,42	—	—	—
AgI	147	1,47	61	2,25	22,3
UCl <sub>4</sub>	547	2,8	78	10,3	251,2
WCl <sub>6</sub>	227	3,4	54	(5,7)	96,9
UF <sub>4</sub>	837	3,4	—	5,70	443
BaCl <sub>2</sub>	925	4,15	174	5,37	205,3

ловой эффект перехода вещества из одной кристаллической модификации в другую в большинстве случаев не превышает 1,5 ккал/моль, и эта величина завышена только у хлоридов вольфрама, урана и фторида урана, у хлорида бария. В остальных случаях можно утверждать, что частичный разрыв связей дальнего порядка и снижение числа координирующихся ионов, например с 8 до 6 у CsCl, не приводит к существенному изменению энергетического состояния кристалла по причине низкого энергетического вклада каждой связи при большом числе координирующихся ионов.

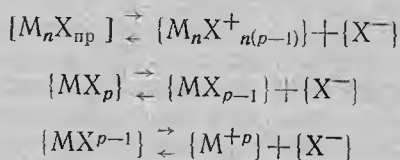
Плавление как процесс диссоциации. Связь фазовых превращений, полимеризации и комплексообразования. Выше полиморфного превращения энергии взаимодействия ближнего и дальнего порядка с ростом температуры ослабевают настолько, что становится возможным преобразование структуры с одновременным образованием ионов различной сложности в результате распада (диссоциации) структуры кристалла.

Этот процесс можно символически выразить следующими уравнениями (схема 2 и 3):

## С х е м а 2

Соединения типа  $\text{MX}$ 

## С х е м а 3

Соединения типа  $\text{MX}_p$ 

Помимо разрыва связей дальнего порядка, при плавлении осуществляется перестройка структуры ближней сферы. Этот процесс можно рассматривать как глубокую диссоциацию, возможную в результате возрастания сил отталкивания между ионами одного знака вследствие уменьшения расстояния между ними. Это подтверждается исследованиями методом дифракции рентгеновских лучей [17—21]. Подтверждением глубоких изменений структуры при плавлении является изменение к. ч. Так, при плавлении хлористого лития и цезия к. ч. изменяется с 6 приблизительно до 5 [22, 23]. Координационное число у хлорида, бромида и йодида алюминия в кристаллическом состоянии равно шести [11], в расплаве присутствуют димерные молекулы  $\text{Al}_2\text{X}_6$ , устойчиво существующие в паре, в которых каждый атом металла связан с четырьмя атомами галогена. Согласно схемам 2 и 3, типы ионов и их концентрация определяются термической устойчивостью. Разумеется, чем слабее комплекс, тем меньше его концентрация и тем значительнее изменение структуры кристалла при плавлении, и, следовательно, тем существеннее должно быть изменение к. ч. Таким образом, к. ч. расплава зависит от термической прочности комплексов и молекул.

Это положение можно распространить на соединения, разлагающиеся без плавления. Действительно, если комплексный ион оказывается термически не устойчивым, невозможен и процесс плавления. Так как образование комплекса связано с проявлением химического сродства, ненасыщенности [12], другими словами, способностью атома проявлять, помимо основных валентностей, еще избыточные связи, будем называть эту особенность комплексообразующей способностью (к. с.). Поскольку в настоящее время невозможно точно определить избыточные связи, не предоставляется возможным также установить и абсолютное значение комплексообразующей способности. Однако эта характеристика взаимо-

связана с ионным и ковалентным типами химической связи и возрастает с увеличением степени ионности. Комплексообразующая способность имеет прямую связь с константой Маделунга, потому что каждая из них обеспечивает учет взаимодействия любого данного иона со всеми остальными ионами кристалла. Существует также прямая зависимость между комплексообразующей способностью и к. ч. Что касается энергии связи и к. с., они не всегда однозначно следуют друг другу, так как в отдельных случаях комплексообразующая способность возрастает по причине увеличения размера атома комплексообразователя, тогда как энергия взаимодействия между ионами, атомами понижается. В качестве примера можно привести галогениды щелочных металлов, у которых хлорид, бромид, йодид цезия обладают повышенной к. с. при меньшем значении энергии связи  $M-X$ . Отметим еще раз, что при полиморфном превращении  $CsCl$  к. ч. меняется с 8 до 6 и при плавлении с 6 до 5 и что разрыв связей (диссоциация) вызывается снижением комплексообразующей способности с повышением температуры и в этом смысле полностью подтверждается вывод Френкеля [5] относительно аналогии между процессами плавления и полиморфным превращением. Поскольку распад соединения на простые тела, т. е. реакция диссоциации, вызван теми же причинами, полиморфные превращения и плавление можно отнести к диссоциационным процессам. Уменьшение к. ч. при плавлении, как и при полиморфном превращении, принципиально может происходить в каждом отдельном случае на любое число и должно быть взаимосвязано с возрастанием степени направленности связи и межионным расстоянием. Из данных по к. ч. твердого [11] и расплавленного состояний [22, 23] некоторых галогенидов щелочных металлов, в частности хлористого лития и цезия, с большой достоверностью можно предположить, что при полиморфном превращении, плавлении и, очевидно, испарении не происходит резкого изменения к. ч. (также комплексообразующей способности) и, следовательно, возможно ожидать его снижение для галогенидов щелочных металлов на одну-две единицы для каждой пары ряда полиморфное превращение — плавление — испарение. Для крайних пар снижение должно происходить с учетом всех промежуточных фазовых состояний.

Совершенно очевидно, что с изменением структуры соединений в твердом состоянии по ряду ионная — слоистая — молекулярная решетка, необходимо ожидать сохранения этой последовательности в способности к комплексообразованию их солей в расплавленном состоянии и понижении к. ч. Наименьшая к. с. будет проявляться у солей с молекулярной решеткой. Подтверждением этого являются, в частности, значения молекулярной электропроводности [24—31]. Из рассмотрения различных свойств соединений вытекает, что разрыв связи дальнего порядка при плавлении является характерным свойством кристаллических веществ с ионной и слоистой решетками.

Зависимости температур плавления у соединений с определенной структурой в твердом состоянии неоднократно уже рассматривались [26—33], и они хорошо описываются влиянием взаимного поляризующего действия и размера ионов. Поэтому остановимся лишь на некоторых особенностях. Более высокими температурами плавления характеризуются соединения с ионным типом связи. Ионные кристаллы, состоящие из двухзарядных ионов, обладают повышенными значениями температур плавления по сравнению с кристаллами, образованными однозарядными

ионами. Наиболее низкими температурами плавления характеризуются молекулярные кристаллы в силу слабого вандерваальсовского взаимодействия между частями (молекулами) элементарной ячейки. Соединения с молекулярной решеткой с температурой плавления выше 300° почти отсутствуют. Совершенно очевидно, что соединения со слоистой решеткой, обладающие различной степенью направленности связи (от более или менее ионной до чисто ковалентной), должны занимать промежуточное положение. Сопоставление галогенидов металлов различных групп системы (табл. 2) показывает, что для них свойственно снижение температур плавления в ряду галоген-иона по причине одинаковой зависимости поляризующих сил и стерического фактора. Более сложные зависимости наблюдаются с ростом размера иона металла. Так, в ряду Li—Cs галогениды лития являются исключением, их температуры плавления не подчиняются последовательности возрастания ионного радиуса катиона металла. У йодидов такое несоответствие распространяется на NaI. Правда, с позиции поляризационных сил эти особенности качественно легко объяснимы.

У галогенидов щелочноземельных металлов в качестве общей закономерности может рассматриваться возрастание температур плавления с ростом размера катиона, хотя и наблюдается несколько случаев отклонения.

Если понижение температур плавления бромида и йодида стронция по сравнению с аналогичными солями кальция связано с поляризующей силой, стерическим фактором и их симбатным характером зависимости от размера иона (от преобладающей роли того или другого фактора и должно происходить понижение или возрастание температур плавления), то обратный характер зависимости этих величин у соединений щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 2) невозможно объяснить с этих позиций.

Таблица 2

Температура плавления галогенидов металлов

$MF_n$	$T_{пл}, ^\circ K$	$MCl_n$	$T_{пл}, ^\circ K$	$MBr_n$	$T_{пл}, ^\circ K$	$MI_n$	$T_{пл}, ^\circ K$
LiF	1121	LiCl	880	LiBr	823	LiI	742
NaF	1268	NaCl	1078	NaBr	1020	NaI	933
KF	1131	KCl	1044	KBr	1007	KI	954
RbF	1068	RbCl	995	RbBr	965	RbI	920
CsF	976	CsCl	918	CsBr	909	CsI	899
BeF <sub>2</sub>	816	BeCl <sub>2</sub>	678	BeBr <sub>2</sub>	761	BeI <sub>2</sub>	753
MgF <sub>2</sub>	1536	MgCl <sub>2</sub>	987	MgBr <sub>2</sub>	984	MgI <sub>2</sub>	923
CaF <sub>2</sub>	1641	CaCl <sub>2</sub>	1055	CaBr <sub>2</sub>	1033	CaI <sub>2</sub>	1057
SrF <sub>2</sub>	1673	SrCl <sub>2</sub>	1145	SrBr <sub>2</sub>	926	SrI <sub>2</sub>	788
BaF <sub>2</sub>	1593	BaCl <sub>2</sub>	1235	BaBr <sub>2</sub>	1120	BaI <sub>2</sub>	984
AlF <sub>3</sub>	—	AlCl <sub>3</sub>	467	AlBr <sub>3</sub>	—	AlI <sub>3</sub>	461

Следует отметить, что данное несоответствие вытекает также из рассмотрения электропроводности, вязкости, поверхностного натяжения и других свойств, и оно может быть объяснено способностью щелочных и щелочноземельных металлов образовывать в расплавленном состоянии комплексные ионы, резко отличающиеся по своей структуре и термической прочности. Так, если в расплавах солей галогенидов щелочно-



земельных металлов преимущественно присутствуют комплексные ионы состава  $MeX^+$  и  $MeX^-_3$ , в которых ионом-комплексобразователем выступают  $Be^{+2}$ — $Ba^{+2}$  [26—31], то галогениды щелочных металлов образуют в расплаве комплексные катионы состава  $M_nX^{+n-1}$ . Аналогичное предположение было высказано рядом исследователей [34—37] при рассмотрении эквивалентной электропроводности и вязкости у фторидов натрия.

В расплавах солей должен присутствовать целый ряд комплексных ионов, в том числе ионы  $M^+$ ,  $X^-$  или  $Me^{+2}$ ,  $X^-$ , преимущественно определяющие величину электропроводности, и сложные ассоциированные комплексы.

Таким образом, в расплаве присутствуют ионы различной сложности, и, следовательно, расплавы солей должны характеризоваться средним координационным числом, значение которого будет ближе всего соответствовать комплексному иону с максимальной концентрацией. Это предположение подтверждается данными по к. ч. расплавов некоторых щелочных металлов [23, 38, 39] (табл. 3).

Таблица

Значения координационных чисел некоторых расплавленных галогенидов щелочных металлов [23]

Соединение	Значение к. ч.		Соединение	Значение к. ч.	
	в кристалл. состоянии	в расплаве при $T=1000^\circ$		в кристалл. состоянии	в расплаве при $T=1000^\circ$
LiCl	6	4,40	KBr	6	4,80
LiBr	6	4,30	KI	6	4,75
NaCl	6	4,80	RbCl	6	4,80
NaBr	6	4,80	RbBr	6	4,80
NaI	6	4,60	CsCl	6	4,75
KCl	6	4,80	CsBr	6	4,70

Направленность связи у галогенидов щелочных металлов незначительна. При полиморфном превращении и плавлении их структура претерпевает изменение с уменьшением к. ч., однако она не столь значительна, и структура остается довольно близкой к предшествующей кристаллической структуре. На основании существования в расплаве галогенидов щелочноземельных металлов комплексного иона  $MeX^-_3$  можно ожидать, что к. ч. катиона-комплексобразователя близко подходит к трем. Сопоставление этого значения с к. ч. кристаллической структуры при нормальных условиях равных для различных солей 6, 8, 9 [11], указывает на существенное изменение структуры твердого соединения при плавлении. Уменьшение числа координирующихся ионов в ближнем порядке с девяти до трех после плавления для хлористого бария или с шести до трех у фтористого магния при разрыве связей дальнего порядка указывает на относительное упрочнение энергии единичной связи между атомом-комплексобразователем и координирующимся ионом. Это упрочнение (стабилизация) будет тем больше, чем значительнее изменение к. ч. Очевидно, именно это обстоятельство и обуславливает повышение термической прочности комплексных ионов в ряду бериллий — барий.



Такое резкое уменьшение к. ч. при плавлении является дополнительным объяснением наличия у галогенидов щелочноземельных металлов более высоких температур плавления по сравнению с галогенидами щелочных металлов [40—42], которым свойственно снижение к. ч. всего лишь на одну-две единицы. Уменьшение энергии связи  $M-X$  в ряду  $Li-Cs$  обуславливает возрастание константы неустойчивости иона  $M_n X^{+}_{n-1}$  и объясняет уменьшение к. ч. в этой последовательности. Увеличение энергии связи  $Me-X$  и  $MeX-X$  от  $Be$  к  $Ba$  [41—42] объясняет повышение устойчивости иона  $MeX^{-}_3$  и  $MeX^{+}$  в этом ряду и возрастание их концентрации. Вследствие этого структура расплавов галогенидов элементов первой и второй групп различна, хотя в твердом состоянии некоторые галогениды (фториды) щелочноземельных металлов также имеют кубическую структуру решетки.

В качестве отличительной особенности галогенидов солей металлов I и II группы системы следует также отметить, что в ряду соединений  $MeF_2-MeI_2$  наблюдается понижение температур плавления примерно на  $600-800^{\circ}$ , тогда как у тех же солей щелочных металлов оно составляет  $100-250^{\circ}$  и у литиевых соединений — около  $380^{\circ}$ . Данная последовательность связана с различной прочностью энергии взаимодействия дальнего порядка и с ионами непосредственного окружения у атомов элементов рассматриваемых групп. Это обусловлено повышенной степенью возрастания направленности связи у солей двухвалентных металлов по сравнению с одновалентными в ряду  $F-I$  и как следствие этого последовательность изменения их структуры с увеличением ионного радиуса катиона и аниона различна. Так, например, в твердой фазе галогениды щелочных металлов, включая  $CsCl$ ,  $CsBr$ ,  $CsI$ , при повышенных температурах образуют кубическую структуру типа  $NaCl$ , в то время как диапазон изменения структуры соответствующих солей металлов второй главной подгруппы значительно шире [11]. В частности, структура решеток соединений  $CaF_2-CaCl_2-CaI_2$  изменяется в следующем порядке: кубическая, ромбическая (тип рутила), слоистая. В ряду  $MgI_2-CaI_2-BaI_2$  происходит изменение структуры в последовательности — гексагональная слоистая на слоистую и затем ромбическую, и в этом ряду следует также ожидать снижения к. с. в расплавленном состоянии.

Из совокупности рассмотренного материала вытекает вывод, заключающийся в том, что образование в расплаве ионов, комплексных ионов, ассоциированных групп, молекул предопределяется структурой твердого состояния.

Совершенно очевидно, что существование в парах мономерных, димерных, тримерных, тетрамерных и т. д. молекул также предопределяется твердым и расплавленным состояниями. И, естественно, число непосредственно связанных частиц (ионов или молекул) в твердом, расплавленном и парообразном состояниях должно быть взаимосвязано между собой с учетом тех особенностей, которые претерпевает данное соединение при переходе из одной фазы в другую. Идентичность протекающих процессов при полиморфном превращении, плавлении, испарении и сублимации, приводящих к снижению комплексобразующей способности, свидетельствует о том, что причины существования в газовой фазе  $n$ -мерной молекулы аналогичны причинам образования прочной кристаллической структуры, комплексного иона, которые заключаются в способности атомов проявлять, помимо основных вакансий, еще

и избыточные связи. Именно эти особенности обуславливают образование комплексных соединений, в том числе типа  $M_n[MeX_{m+n}]$ , и в этом отношении они близки к индивидуальным соединениям по структуре комплексных ионов в расплавах солей, что вытекает из рассмотрения различных данных по двойным системам, приведенным в многочисленных статьях и монографиях (см., например, [11, 28—31]). Эта близость существует также в парообразном состоянии при одновременном различии, состоящем в том, что полимерная молекула образуется в результате взаимодействия однородных молекул, и в этом случае понятия координационного числа и атома-комплексообразователя фактически теряет свой смысл, комплексная молекула образуется в результате взаимодействия молекул разного сорта, у которых атомы металлов различаются по своим избыточным связям. Образование комплексного соединения возможно при выполнении условия

$$0 \gg \frac{\Delta H_{\text{дис}}^0(MX_n)_2 + \Delta H_{\text{дис}}^0(MeX_m)_2}{2} \leq \Delta H_{\text{дис}}^0(M[MeX_{m+n}])$$

или для твердого состояния

$$\frac{\Delta H_{\text{обо}}^0[MX_n] + \Delta H_{\text{обр}}^0[MeX_m]}{2} \leq \Delta H_{\text{обр}}^0[M(MeX_{m+n})],$$

и чем существеннее различие свойств исходных веществ, тем более прочно комплексное соединение. Это положение подтверждается сведенными в табл. 4 данными, из которых явствует, что теплоты образования

Таблица 4

Теплоты образования комплексных соединений [43—50] в кристаллическом и парообразном состояниях

Равновесие	$-\Delta H_{\text{T}}^0$ , ккал/моль	Равновесие	$-\Delta H_{\text{T}}^0$ , ккал/моль
$[KCl] + [MgCl_2] = [KMgCl_3]$	3,0	$(Na_2F_2) + (LiF_2) = 2(LiNaF_2)$	0
$[KCl] + [CaCl_2] = [KCaCl_3]$	3	$(Cs_2F_2) + (Rb_2F_2) = 2(RbCsF_2)$	2,6
$[LiCl] + [AlCl_3] = [LiAlCl_4]$	2,92	$(Rb_2F_2) + (K_2F_2) = 2(KRbF_2)$	2,8
$[NaCl] + [AlCl_3] = [NaAlCl_4]$	6,65	$(K_2F_2) + (Na_2F_2) = 2(NaKF_2)$	2,9
$[KCl] + [AlCl_3] = [KAlCl_4]$	12,42	$(Rb_2F_2) + (Li_2F_2) = 2(LiRbF_2)$	6,0
$[KCl] + [LnCl_3] = [KLnCl_4]$	5	$(Cs_2Cl_2) + (Na_2Cl_2) =$	
$[NaCl] + [ThCl_4] = [NaThCl_5]$	3	$= 2(NaCsCl_2)$	11
$[KCl] + [ThCl_4] = [KThCl_5]$	6	$(Cs_2Cl_2) + (K_2Cl_2) = 2(KCsCl_2)$	5
		$(RbCl) + (NaCl) = (NaRbCl_2)$	45,1
		$(RbCl) + (KCl) = (KRbCl_2)$	43,1

комплексных соединений, образованные близкими по свойствам галогенидами, например  $CsF$  и  $RbF$ ,  $RbF$  и  $KF$ ,  $KF$  и  $NaF$ , отличаются незначительно. Если различие в свойствах возрастает ( $LiCl$  и  $AlCl_3$ ,  $NaCl$  и  $AlCl_3$ ,  $KCl$  и  $AlCl_3$ ), теплота образования также растет. Помимо отмеченного, на существование в парах полимерных и комплексных молекул существенное влияние оказывает температурный фактор и давление пара вещества [51, 52]. В качестве иллюстрации можно привести углерод, над которым в парах присутствуют молекулы, содержащие до семи атомов [53]. Компоненты в порядке уменьшения парциального давления

в интервале температур 1500—2400° располагаются в ряду  $C_3$ ,  $C$ ,  $C_2$ ,  $C_5$ ,  $C_4$  [53—59]. Появление в паре гидроокиси натрия замечено выше 310° при высоких давлениях водяного пара. Давление пара димерной формы  $(NaOH)_2$  выше давления пара металлического натрия и мономерной формы  $NaOH$  [51]. Симонс установил существование в паре полимерных молекул фтористого водорода подобных бензольному кольцу  $(HF)_6$ , связанных посредством водородной связи [60]. Хлорная и бромная медь образуют в парах гексамеры [61]. Приведенные примеры образования полимерных форм в парообразном состоянии, охватывающие различные классы соединений, также дают основание для предположения относительно родства между связями, обеспечивающими устойчивое существование полимерных или комплексных молекул, комплексных ионов в расплаве и построение кристаллической решетки как у индивидуальных, так и у комплексных соединений.

Следует также отметить, что Д. И. Менделеев считал возможными представления, связанные с рассмотрением в качестве предельного соединения у натрия форму  $NaX$ , например  $Na_2O$ ,  $NaCl$  [62]. Действительно, соединение  $NaCl$  полимеризовано независимо от агрегатного состояния: в кристаллическом состоянии его элементарная структура имеет форму  $Na_6Cl_6$ , в расплавленном присутствуют ионы различной сложности и в паре устойчиво существуют молекулы  $Na_4Cl_4$  при содержании мономерных молекул [40, 41] около 50%.

**Взаимосвязь температур плавления с энергетическими характеристиками.** Помимо выяснения зависимости температур плавления галогенидов различных металлов в последовательности возрастания радиуса галоген-иона и катиона соли для элементов одной группы, весьма интересно провести такое рассмотрение для элементов различных групп. В связи с этим необходимо отметить, что на свойства вещества, в том числе и на температуру плавления, оказывают влияние тип связи и расположение атомов в решетке при доминирующей роли первого. Именно этими особенностями обуславливается характер изменения температур плавления галогенидов одного периода. В качестве примера рассмотрим фториды и хлориды элементов второго периода.

	$NaF$	$MgF_2$	$AlF_3$	$SiF_4$	$PF_5$	$SF_6$
$T_{пл}^{\circ}C$	998	1253	1151	—77	—83	—55
Степень ионности катиона [63]	80	68	59	46	40	26
	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	$PCl_5$	$SCl_6$
$T_{пл}^{\circ}C$	800	714	194	—68	—	—
Степень ионности катиона [63]	58	43	35	24	18	5

Из этих данных видно, что фториды натрия, магния, алюминия и хлориды натрия и магния плавятся при высоких температурах, тогда как остальные приведенные соединения имеют низкие температуры плавления. Характер связи по периоду натрий — сера меняется по мере увеличения валентности катиона. У  $NaF$ ,  $MgF_2$ ,  $AlF_3$  и  $NaCl$  связь преимущественно ионная; отношения радиусов катиона и аниона таковы,

что к. ч. металла равно шести. По условиям стехиометрического соотношения каждый атом галогена связан с шестью атомами натрия (структура NaCl), с тремя атомами магния, с двумя атомами алюминия. При достаточной степени ионности связи между металлом и галогеном связи, сравнительно прочны и связи, отличные от ближней координации. В результате этого подобные вещества имеют высокие температуры плавления. У хлорида магния структурное расположение ионов остается выгодным, тогда как степень ионности связи понижена. Вследствие этого появляется повышенная направленность связи, обуславливающая образование ромбической слоистой структуры решетки и небольшое понижение температуры плавления. Еще большее понижение степени ионности связи у треххлористого алюминия находит свое отражение в снижении его точки плавления. У  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  степень ионности еще более понижается, и отношение размеров атомов такое, что к. ч. галогена к кремнию равно четырем [11]. В результате экранирования центрального атома кристаллы галогенидов кремния состоят из молекул  $\text{SiX}_4$  (молекулярная решетка), связанных лишь слабыми вандерваальсовыми силами, понижающимися в ряду галоген-иона. При плавлении рвутся слабые межмолекулярные связи, а прочные  $\text{Si}-\text{X}$  остаются.

У галогенидов фосфора и серы направленность связи также возрастает, в соответствии с чем их физические свойства сходны со свойствами галогенидов кремния. Наряду с направленностью связи несколько особое влияние на свойства галогенидов фосфора оказывает их специфичность. Она состоит в том, что из-за неустойчивости структуры с к. ч. пять образуется решетка типа комплексных соединений, в которой присутствуют ионы  $\text{PCl}^{+4}$  и  $\text{PCl}^{-6}$  [11].

Своеобразный ход изменения температур плавления наблюдается у галоидных солей вставных декад, что можно видеть на примере галогенидов двухвалентных металлов (рис. 1). На кривой зависимости температур плавления от порядкового номера элемента довольно отчетливо выступают два «фестона» с небольшим сдвигом минимума при переходе от фторидов к йодидам по мере возрастания порядкового номера элемента. В случае фторидов минимальное значение температуры плавления, очевидно, следует ожидать у марганца. Подобная «двугорбая» кривая более отчетливо проявляется на теплотах образования [41], энергии гидратации ионов, на энергии решетки и на других свойствах большого числа соединений переходных металлов [64], как это видно из рис. 2. Из этого следует, что причины, вызывающие повышение теплоты гидратации, энергии решетки и проявление той же зависимости на температурах плавления галогенидов ряда  $\text{Ti}-\text{Zn}$ , совершенно аналогичны и связаны с наличием поля лигандов, оказывающего несомненно различающееся стабилизирующее действие в кристаллическом поле по мере возрастания числа  $d$ -электронов. Минимальное влияние поля лигандов проявляется у элементов Sc, Mn и Zn, имеющих соответственно один, пять и десять  $d$ -электронов [63—66].

Действительно, было установлено, что если вычесть рассчитанные из спектроскопических значений величины стабилизации в кристаллическом поле, например, из значений энергии гидратации, то полученные значения энергии гидратации (после внесения поправок на влияние поля лигандов) располагаются на более плавной кривой. Подобная кривая получается и для трехвалентных ионов после внесения поправок на влияние кристаллического поля [64]. В связи с этим Оргел

[64] отмечает, что в отсутствие поля лигандов термодинамические свойства соединений переходных металлов должны изменяться плавно от Ti к Zn. При этом дальнейшее увеличение устойчивости и после внесения поправок на влияние поля лигандов связывается с влиянием уменьшающегося ионного радиуса и с одновременным возрастанием электроотрицательности в той же последовательности. Нет оснований отрицать влияние этих факторов также на температуру плавления галогенидов рассматриваемых металлов. Однако в отличие от энергии кристаллических решеток в зависимости температур плавления от порядкового номера наблюдается общая тенденция в их снижении в ряду  $Ti^{+2}-Zn^{+2}$  (рис. 1) с одновременным сглаживанием «фестонов»

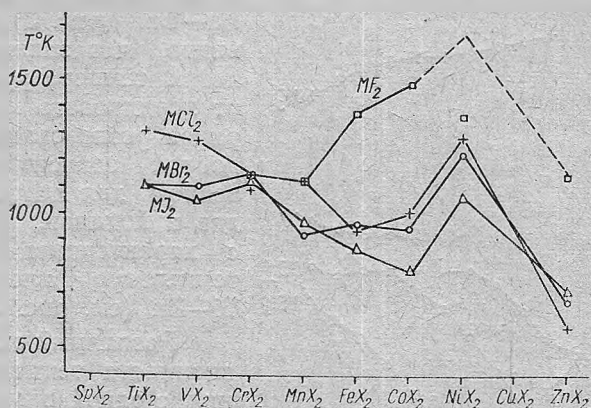


Рис. 1. Температуры плавления галогенидов двухвалентных металлов.

в ряду галоген-иона F—I. Помимо этого, в ряду F—I осуществляется сдвиг минимума от марганца у фторидов, к железу у хлоридов и бромидов, к кобальту в случае йодидов. Такая последовательность может быть объяснена понижением стабилизирующего действия кристаллического поля по причине понижения степени ионности связи от фторидов к йодидам [63] и влиянием уменьшающегося ионного радиуса от  $Ti^{+2}$  к  $Zn^{+2}$ .

Существенное уменьшение ионности связи  $Me-X$  от  $Ti^{+2}$  к  $Zn^{+2}$  без учета стабилизации кристаллического поля приводит к снижению температур плавления в ряду Ti, Mn, Zn. Особенно заметно оно сказывается при движении от фтора к йоду (рис. 2). Как видно из этого рисунка, весьма существенно влияние степени ионности также на стабилизирующее действие кристаллического поля, о чем свидетельствует снижение максимума («фестон») в ряду F—I.

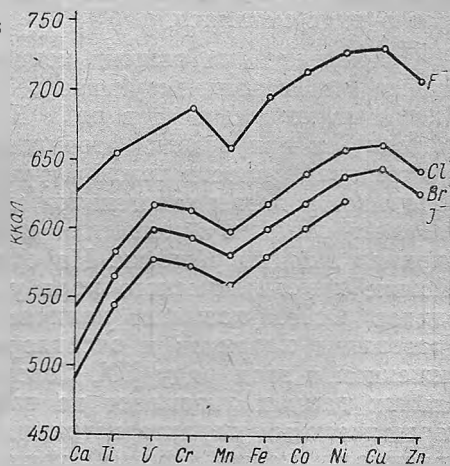


Рис. 2. Энергии решеток галогенидов двухвалентных металлов.

Весьма интересно изменение температур плавления галоидных солей редкоземельных элементов. Наличие  $p$ -электронов приводит к дополнительной стабилизации их соединений, хотя оно и проявляется значительно меньшей мере по сравнению со стабилизирующим действием металлов первой вставной декады в связи с более глубоким расположением  $d$ -электронов. Это подтверждается, например, теплотами образования хлоридов переходных металлов Ti—Zn [41] и La—Lu [6].

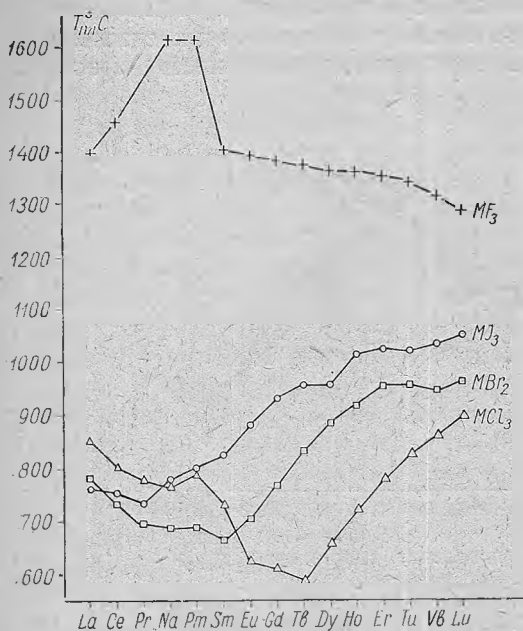


Рис. 3. Температуры плавления галогенидов редкоземельных элементов.

рядка, что находится в соответствии с величиной ионности связи галогенидов этих металлов.

Основываясь на степени ионности [63] и данных рис. 3, следует ожидать, что стабилизирующее действие кристаллического поля должно заметно понижаться в ряду F—I. Наибольшее понижение будет наблюдаться при замене фторидов хлоридами. Примерно одинаковый характер зависимости температуры плавления от порядкового номера у фторидов р. з. э. и галогенидов металлов вставной декады (рис. 1, 3) позволяет ожидать проявления сходства в изменении других свойств, например энергии решетки. На сравнительно низкое стабилизирующее действие кристаллического поля у хлоридов и тем более бромидов и йодидов р. з. э. указывает наличие сглаженных фестонов на теплотах образования хлоридов и оксихлоридов La—Lu с одновременным их снижением в этом ряду [69]. Совокупность рассмотренных экспериментальных данных указывает на взаимосвязь температур плавления с энергетическими характеристиками. Наличие симбатного характера зависимости между энергией кристаллической решетки, теплотами образования, сублимации, испарения, диссоциации димерных форм, энергией связи в ряду катиона металла подгруппы или периода системы

Именно этими особенностями объясняется своеобразное изменение температур плавления галоидных солей лантанидов, наблюдающееся в ряду La—Lu (рис. 3). Из рис. видно, что зависимость изменения температуры плавления от порядкового номера у фторидов резко отличается от подобной зависимости, свойственной для хлоридов, бромидов и йодидов, и согласуется с характерным снижением температур плавления ряда Ti—Zn (см. рис. 1).

Различный ход кривой зависимости температур плавления, с одной стороны, у фторидов р. з. э. и с другой — у хлоридов, бромидов, йодидов вероятно, обусловлен существенно отличающимся влиянием стабилизирующего действия кристаллического поля как ближнего, так и дальнего по-



[64, 65, 70, 73] позволяет ожидать, что аналогичная зависимость должна проявляться и при разрыве связей дальнего порядка.

## Литература

- [1] В. И. Веденев и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. М., 1962. [2] А. А. Акишин, В. А. Наумов, Е. М. Татевский. Кристаллография, 4, 194 (1959). [3] М. Ин.рам, Д. Дроуарт. В сб.: Исследование при высоких температурах. М., 1962, стр. 262. [4] M. Farber, I. Blauer. Trans. Farad. Soc., 58, 2090, (1962). [5] Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М., 1945. [6] И. З. Фишер. Усп. физ. наук, 1, 71, (1953). [7] В. И. Данилов, С. Я. Красницкий. ДАН СССР, 101, 661 (1955). [8] А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. Физическая химия расплавленных солей. М., 1957. [9] Р. Эванс. Введение в кристаллохимию. М., 1948. [10] О. К. Райс. Электронное строение и химическая связь. М.-Л., 1949. [11] Б. Ф. Ормант. Структура неорганических веществ. М.-Л., 1950. [12] А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. М.-Л., 1966. [13] Ю. М. Голутвин. Теплота образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. М., 1962. [14] Л. Наулинг. Природа химической связи. М., 1947. [15] Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюков. Электролиз расплавленных солей. М., 1965. [16] A. Magnus. Z. anorg. allg. Chem., 124, 289 (1922). [17] Harris, R. Wood, H. Ritter. J. Am. Chem., 73, 3151 (1951). [18] Л. А. Хрипун, Ю. В. Галаринский, Л. А. Лукьянова. Изв. Сибирск. отд. АН СССР, хим. науки, 3, 1, (1965). [19] R. E. Wood, H. L. Ritter. J. Am. Chem. Soc., 74, 1760, 1763 (1952). [20] L. Horowitz, Miller. Phys. Revs., 49, 418 (1936). [21] L. Horowitz, Miller. Phys. Revs., 51, 61 (1937). [22] С. И. Данилов, С. Я. Красницкий. ДАН СССР, 101, 661 (1955). [23] Д. Бокрис. Новые проблемы современной электрохимии. М., 1962. [24] W. Kemm. Z. anorg. allg. Chem. 126, 285 (1926). [26] П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев и др. Электрохимия расплавленных солей. 1. М.—Л., 1937. [26] А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. Физическая химия расплавленных солей. М., 1957. [27] Ю. В. Баймаков. Электролиз в металлургии. 2. Л., 1944. [28] Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков. Электрохимия расплавленных солей. М., 1960. [29] А. Н. Антипин, С. Ф. Важенин. Электрохимия расплавленных солей. М., 1964. [30] А. Н. Антипин. Усп. хим., 25, 632 (1965). [31] Е. А. Укше. Усп. хим., 34, 62, 322 (1965). [32] Е. А. Укше. Изв. АН СССР. Металл. и горное дело, 6, 103 (1964). [33] П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев и др. Электрохимия расплавленных солей. М.—Л., 1937. [34] А. И. Китайгородский. Порядок и беспорядок в мире атомов. М., 1954. [35] М. А. Рабинович. Укр. хим. з., 3, 237 (1928). [36] В. П. Машовец. Электрометаллургия алюминия. 1. М.—Л., 1938. [37] Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков и др. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. М., 1953. [38] H. A. Levi, P. A. Argon, M. A. Bredig, M. D. Danford. X-ray and neutron Diffraction in molten Alkali Halogenides. Ann. N. I. Acad. Sci., 79, 762 (1960). [39] I. Zarzycki. High-Temperature X-ray Diffraction States of Fused chlorides and Fluorides: non-Crystalline solids Conference in Alfred N. J., 1958; N. I.-L., 1959. [40] L. Brewer. Chem. Revs., 61, 425 (1961). [41] L. Brewer, G. R. Somagajalu, E. Bracht. Chem. Revs., 63, 111 (1963). [42] В. И. Веденев, Л. В. Гурвич и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М., 1962. [43] Г. И. Новиков, А. К. Баев. ЖНХ, 9, 1969 (1964). [44] А. К. Баев. Канд. дисс. Л., 1962. [45] Г. И. Новиков. В сб. Проблемы современной химии координационных соединений. Вып. 1, 28, 1966. [46] А. В. Тарасов, Г. И. Новиков, А. Б. Поспелов. Вестн. ЛГУ, 22, 101 (1965). [47] R. Porter, R. Shoemaker. J. Chem. Phys., 29, 1070 (1958). [48] А. Н. Несмеянов, А. А. Сазонов. ЖНХ, 2, 946 (1957). [49] А. Л. Кузьменко, Г. И. Новиков. Вестн. ЛГУ, 22, 102 (1964). [50] А. В. Тарасов, А. Б. Поспелов, Г. И. Новиков. Вестн. ЛГУ, 10, 97 (1966). [51] R. Porter, R. Shoemaker. J. Chem. Phys. 28, 168 (1958). [52] L. Brewer, I. Kamro. J. Phys. Chem., 59, 105 (1955). [53] I. Drowart, Burns, e Maria. J. Chem. Phys., 31, 1131 (1959). [54] W. A. Chupka, M. I. Ingram. J. Chem. Phys., 21, 371 (1953). [55] W. A. Chupka, M. I. Ingram. J. Chem. Phys., 21, 1313 (1953). [56] K. S. Pitzer, E. Clementif. J. Am. Chem. Soc., 81, 4477 (1959). [57] W. A. Chupka, M. I. Ingram. J. Phys. Chem., 59, 100 (1955). [58] I. Drowart, R. E. Horing. J. Phys. Chem., 61, 980 (1957). [59] R. E. Honing. J. Chem. Phys., 22, 126 (1954). [60] I. Simons, Hilderbrand. J. Am. Chem. Soc., 46, 2183 (1924). [61] П. Н. Федоров, М. Н. Шахова. Изв. ВУЗ СССР, сер. химия и хим.-техн., 4, 550 (1961). [62] Д. И. Менделеев. Основы химии. Спб., 1877. [63] С. С. Бацанов. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, 1962. [64] Л. Оргел. Введение в химию переходных металлов. М., 1964. [65] И. Б. Берсукер, А. В. Аблов. Химическая связь в комплексных соединениях.



- Кишинев, 1962. [66] О. К. Довтян. Квантовая химия. М., 1962. [67] К. Балькаус. Введение в теорию поля лигандов. М., 1964. [68] Дж. Робертс. Расчеты по методу молекулярных орбит. М., 1963. [69] А. К. Баев, Г. И. Новиков. ЖНХ, 10, 2457 (1962). [70] Г. И. Новиков, А. К. Баев, ЖНХ, 7, 1349 (1962). [71] E. I. Harrison. J. Am. Chem. Soc., 2, 601 (1962). [72] R. E. Vickery. Chemistry of the Lanthanous, London, 1962. [73] С. А. Щукарев. Лекции по общему курсу химии. 1, 2. Л., 1962—1964.