

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



К-60

14/1-74

P12 - 7441

176/2-74

А.Колачковски, Ю.В.Норсеев, В.Д.Нефедов

ПОИСКИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ИЗМЕНЕНИИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЭЛЕМЕНТОВ-ГОМОЛОГОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ  
II. ЭНЕРГЕТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНОВ

**1973**

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

P12 - 7441

А.Колачковски, Ю.В.Норсеев, В.Д.Нефедов

ПОИСКИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ИЗМЕНЕНИИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЭЛЕМЕНТОВ-ГОМОЛОГОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ  
II. ЭНЕРГЕТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНОВ

Направлено в "Журнал физической химии"

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

Колачковски А., Норсеев Ю.В., Нефедов В.Д.

P12 - 7441

Поиски закономерностей в изменении физико-химических свойств элементов-гомологов и их соединений. II. Энергетика фазовых переходов соединений галогенов

Введение универсальных параметров элементов позволило обнаружить четкую закономерность изменения энергетики фазовых переходов ряда соединений галогенов. Показано, что энтальпии испарения и плавления органических и неорганических соединений галогенов линейно зависят от их универсальных параметров. Предложены уравнения, отражающие эту закономерность.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.  
Дубна, 1973

Kolachkovsky A., Norseeev Yu.V.,  
Nefedov, V.D.

P12 - 7441

Search for the Regularities in the Change  
of Physical-Chemical Properties of the  
Elements-Homologs and Their Compounds.  
II. Energy of the Phase Shifts of the  
Halogen Compounds

Introduction of universal element parameters allows one to reveal the legible regularities in changing the phase shift energy of a number of halogen compounds. It is shown that enthalpies of evaporation and melting of organic and inorganic halogen compounds depend linearly on their universal parameters. The equations are suggested that reflect this dependence.

Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.  
Dubna, 1973

Как было показано в предыдущей работе <sup>/1/</sup>, найденные нами универсальные параметры элементов /УПЭ/ ( $Z'$ ), выполняя функции параметров вещества Карапетьянца <sup>/2/</sup>, позволяют построить линейные зависимости нормальных температур кипения соединений галогенов от  $Z'$  и рассчитать с достаточной точностью температуры кипения ряда трудносинтезируемых и совершенно недоступных галоген-соединений.

Поскольку энтальпия фазовых переходов тесно связана с их температурой, мы попытались найти закономерности в изменениях энтальпии испарения и энтальпии плавления галогенов, связав их с УПЭ галогенов <sup>/1/</sup>:  $Z'_F = 9$ ;  $Z'_{Cl} = 17$ ;  $Z'_{Br} = 21,1$ ;  $Z'_I = 26,5$ . Как и для температур кипения, наблюдается четкая линейная зависимость энтальпии испарения /при нормальной температуре кипения/ органических и неорганических соединений галогенов от их УПЭ или от сумм этих параметров, если присутствует несколько атомов галогенов в рассматриваемой молекуле /рис.1/.

Подобно температурам кипения, энтальпии испарения галогензамещенных метана, а также 2-галогензамещенных кремния и германия описываются общим уравнением

$$\Delta H_{исп}(RX_i) = \alpha_{H,R} + \beta_{H,R} \sum Z'(X_i) + \eta_{(F)} \quad /1/$$

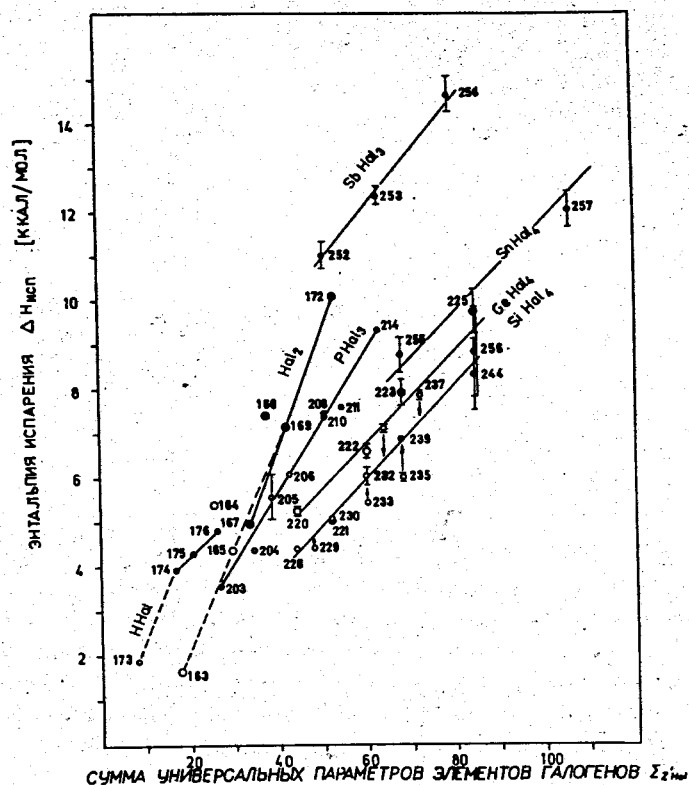


Рис. 1 Зависимость энтальпии испарения при нормальной температуре кипения различных галоген-соединений от суммы УПЭ галогенов в молекуле.

163 F <sub>2</sub>	203 PF <sub>3</sub>	222 GeCl <sub>3</sub> F	239 SiCl <sub>4</sub>
164 ClF	204 PClF <sub>2</sub>	223 GeCl <sub>4</sub>	244 SiBr <sub>4</sub>
165 BrF	205 PBrF <sub>2</sub>	225 GeBr <sub>4</sub>	252 SnCl <sub>3</sub>
167 Cl <sub>2</sub>	206 PCl <sub>2</sub> F	228 SiClF <sub>3</sub>	253 SnBr <sub>3</sub>
168 BrCl	208 PBr <sub>2</sub> F	229 SiBrF <sub>3</sub>	254 SnI <sub>3</sub>
172 J <sub>2</sub>	210 PCl <sub>3</sub>	230 SiCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	255 SnCl <sub>4</sub>
173 HF	211 PBrCl <sub>2</sub>	232 SiCl <sub>3</sub> F	256 SnBr <sub>4</sub>
174 HCl	214 PBr <sub>3</sub>	233 SiBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	257 SnI <sub>4</sub>
175 HBr	220 GeClF <sub>3</sub>	235 SiBr <sub>2</sub> ClF	
176 HI	221 GeCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	237 SiBr <sub>3</sub> F	

Коэффициенты этого уравнения найдены эмпирически, и их значения определяются типом соединения\*.

Для соединений SiX<sub>4</sub> и GeX<sub>4</sub> коэффициенты принимают следующие значения

$$\alpha_{H,(SiX_4)} = -6,406 \quad \alpha_{H,(GeX_4)} = -5,800 \quad /2/$$

$$\beta_{H,(SiX_4)} = \beta_{H,(GeX_4)} = 0,1927$$

Как и для температур кипения, присутствие атомов фтора в молекуле галогензамещенных метана и 4-х галогенидов кремния и германия вызывает отклонение от линейности, которое учитывается поправочным членом  $\eta_{(F)}$ . Как и прежде /1/, поправочный член зависит от присутствия других галогенов и их взаимодействия с фтором, но не зависит от природы центрального атома. Для соединений-аналогов углерода, кремния и германия величина  $\eta_{(F)}$  определяется как

$$\eta_{(F)} = - \frac{0,1683}{n_{(X')}} \cdot \frac{4 - n(X')}{3} \sum Z'_{(X')} + f \quad /3/$$

где  $n_{(X')}$  - количество атомов галогенов /исключая фтор/, которые характеризуются универсальными параметрами  $Z'_{(X')}$ , где  $f$  - постоянная, определенная типом соединения:  $f_{(MXF_3)} = 5,172$ ;  $f_{(MX_2F_2)} = 3,291$ ;  $f_{(MX_3F)} = 1,605$ , где  $M = C, Si, Ge$ .

Для соединений CXF<sub>3</sub>, CHXF<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>XF величина  $f$  линейно зависит от количества атомов фтора в молекуле:

$$f_{(CH_{3-n}XF_n)} = 0,526 \cdot n + 3,594 \quad n = 1,2,3 \quad /4/$$

\* Так, для галогензамещенных метана величины этих коэффициентов зависят от количества атомов водорода в молекуле:

$$\alpha_{H,(CH_nX_{4-n})} = 2,8686 \cdot n - 8,5652$$

$$\beta_{H,(CH_nX_{4-n})} = 0,0185 \cdot n + 0,2314$$

Сравнение величин энтальпии испарения галогенидов углерода, кремния и германия; вычисленных по формулам /1/, /2/, /3/ и /4/, с литературными данными /3/, приводится в таблицах 1,2.

Для всех галогенидов метила и этила коэффициенты уравнения /1/ принимают следующие значения:

$$\begin{aligned} \alpha_{H, CH_3 X} &= 3,021 \pm 0,017 & \beta_{H, CH_3 X} &= 0,127687 \pm 0,000827 \\ \alpha_{H, C_2H_5 X} &= 3,750 \pm 0,016 & \beta_{H, C_2H_5 X} &= 0,125988 \pm 0,000930 \\ \eta_{(F)} &= 0 \end{aligned}$$

Энтальпии испарения  $HX$  и  $X_2$  ( $X \neq F$ ) хорошо описываются уравнением /1/ при использовании следующих значений коэффициентов:

$$\begin{aligned} \alpha_{H, X_2} &= -4,283 \pm 0,064 & \beta_{H, X_2} &= 0,269168 \pm 0,001464 \\ \alpha_{H, HX} &= 2,309 \pm 0,064 & \beta_{H, HX} &= 0,090789 \pm 0,003031 \\ \eta_{(F)} &= 0 \end{aligned}$$

Энтальпия испарения галогенидов элементов V-ой группы - фосфора, мышьяка и сурьмы - описывается эмпирическим уравнением

$$\Delta H (MX_3) = \alpha_{H, MX_3} + 0,15266 \sum Z'_{(X)}, \quad /5/$$

$$\text{где } \alpha_{H, PX_3} = -0,445; \quad \alpha_{H, AsX_3} = 1,339$$

$$\alpha_{H, SbX_3} = 2,815$$

В таблице 3 приводится сравнение величин энтальпии испарения галогенидов элементов V-ой группы, вычис-

ленной по формуле /5/, с литературными значениями этих величин.

Определение зависимостей в изменении энтальпии плавления в гомологических рядах соединений галогенов встречает большие затруднения ввиду значительно меньшего количества данных, приводимых в справочной литературе, и недостаточной точности этих данных. Тем не менее, энтальпия плавления ряда галоген-соединений типа  $CH_2X_2$  и  $CHX_3$  /за исключением фтор-соединений/ может быть рассчитана по эмпирическому уравнению, аналогичному уравнению /1/:

$$\begin{aligned} \Delta H (CH_n X_{4-n}) &= \\ &= -(0,2967 \cdot n + 1,8406) + (0,02526 \cdot n + 0,05195) \sum Z'_{(X)}. \quad /6/ \end{aligned}$$

В таблице 4 величины, полученные по этому уравнению, сравниваются с приводимыми в литературе. Интересно отметить, что для соединений  $CH_2J$ ,  $CCl_4$  и  $CBr_4$ , у которых наблюдаются полиморфные модификации, величины, полученные по формуле /6/, согласуются с суммой тепловых эффектов полиморфного превращения и плавления.

Результаты приведенных нами расчетов, представленные в таблицах, показывают, что универсальные параметры элементов позволяют обнаружить закономерности в изменении энтальпии фазовых переходов органических и неорганических соединений галогенов и дают возможность достаточно точно и просто оценить энергетические эффекты фазовых переходов ряда соединений, для которых пока нет экспериментальных данных. Это может оказаться полезным при решении некоторых технологических задач.

Таблица I

Сравнение величин энтальпии испарения при нормальной температуре кипения галогензамещенных метана (кроме  $\text{CH}_3\text{X}$ ), вычисленных по формулам (1), (3) и (4) -  $\Delta H'$ , с величинами, приведенными в литературе -  $\Delta H$

Соединение	Энтальпия испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ (ккал/моль)			
	Литературные данные /3/		Расчетные	
	$\Delta H$	$\Delta (\Delta H)$	$\Delta H'$	$\Delta H' - \Delta H$
$\text{CClF}_3$	3,92	0,01	3,92	0,00
$\text{CBrF}_3$	4,36	0,05	4,18	-0,18
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	4,88	0,10	4,79	-0,09
$\text{CBrClF}_2$	5,53	0,05	5,57	0,04
$\text{CBr}_2\text{F}_2$	6,2	0,1	6,34	0,14
$\text{CCl}_3\text{F}$	5,96	0,01	5,97	0,01
$\text{CBr}_3\text{F}$	8,0	0,3	8,58	0,58
$\text{CCl}_4$	7,17	0,01	7,17	0,00
$\text{CBr}_4$	9,1	0,3	11,0	1,9
$\text{CHClF}$	5,6	0,3	5,38	-0,22
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	6,70	0,02	6,30	-0,40
$\text{CH}_2\text{BrCl}$	7,4	0,2	7,40	0,00
$\text{CH}_2\text{Br}_2$	8,46	0,20	8,50	0,04
$\text{CH}_2\text{J}_2$	11,4	0,1	11,40	0,00
$\text{CHClF}_2$	4,83	0,02	4,83	0,00
$\text{CHCl}_2\text{F}$	6,12	0,06		
$\text{CHCl}_3$	7,05	0,03	7,05	0,00

Таблица 2

Сравнение величин энтальпии испарения при нормальной температуре кипения 4-х замещенных галоген-соединений кремния и германия, вычисленных по формуле (1) и (3) -  $\Delta H'$  с величинами, приведенными в литературе.

Соединение	Энтальпия испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ (ккал)/моль			
	литературные данные /3/		расчетные	
	$\Delta H$	$\Delta (\Delta H)$	$\Delta H'$	$\Delta H' - \Delta H$
$\text{SiClF}_3$	4,39	0,02	4,38	-0,01
$\text{SiBrF}_3$	4,41	0,01	4,48	0,07
$\text{SiCl}_2\text{F}_2$	5,09	0,02	4,94	0,16
$\text{SiBr}_2\text{F}_2$	5,93	0,1	6,17	0,24
$\text{SiCl}_3\text{F}$	6,03	0,2	5,81	-0,22
$\text{SiBrCl}_2\text{F}$	7,1	0,1	6,52	-0,58
$\text{SiBr}_2\text{ClF}$	6,0	0,1	7,23	1,23
$\text{SiBr}_3\text{F}$	7,83	0,1	7,95	0,12
$\text{SiJ}_3\text{F}$	11		10,76	-0,24
$\text{SiCl}_4$	6,84	0,01	6,70	-0,14
$\text{SiBr}_4$	8,3	0,8	9,86	1,56
$\text{GeCl}_2\text{F}_2$	5,03	0,15	5,54	0,51
$\text{GeCl}_3\text{F}$	6,59	0,15	6,41	-0,18
$\text{GeCl}_4$	7,9	0,3	7,30	-0,6
$\text{GeBr}_4$	9,7	0,5	10,46	0,76

Таблица 3

Сравнение величин энтальпии испарения при нормальной температуре кипения галогенидов элементов V-ой группы, вычисленных по формуле (5) -  $\Delta H'$ , с величинами, приведенными в литературе -  $\Delta H$

Соединение	Энтальпия испарения $\Delta H$ ккал/моль			
	литературные данные <sup>/3/</sup>		расчетные	
	$\Delta H$	$\Delta(\Delta H)$	$\Delta H'$	$\Delta H' - \Delta H$
$PBrF_2$	5,5	0,5	5,52	0,02
$PuF_2$	4,3	-	4,90	0,60
$Pu_2F$	6,0	-	6,12	0,12
$PBr_2F$	7,38	0,10	7,37	-0,01
$Pu_3$	7,3	0,1	7,34	0,04
$PBr_3$	9,26	-	9,22	-0,04
$AsCl_3$	9,1	-	9,13	0,03
$AsBr_3$	10	-	11,00	1,00
$AsI_3$	13,5	0,2	13,48	-0,02
$SbCl_3$	10,93	0,30	10,60	-0,33
$SbBr_3$	12,24	0,2	12,48	0,24
$SbI_3$	14,56	0,40	14,95	0,39

Таблица 4

Сравнение величин энтальпии плавления галогензамещенных, рассчитанных по формуле (6) -  $\Delta H'$ , с литературными данными -  $\Delta H$  (ккал/моль)

Обозначения:

тип фазовых переходов:

$K_{II} \rightarrow K_I$  - переход вещества из кристаллической модификации II в модификацию I

$K \rightarrow X$  - плавление

$t^\circ C$  - температура фазового перехода

$\Delta(\Delta H)$  - погрешность величин  $\Delta H$

Соединение	Температура и тип фазового перехода		Энтальпия фазового перехода (ккал/моль)			
	Тип перехода	$t^\circ C$	литературные данные		расчетные	
			$\Delta H$	$\Delta(\Delta H)$	$\Delta H'$	$\Delta H' - \Delta H$
$CH_2Cl_2$	$K \rightarrow X$	-96,3	1,05	0,05	1,05	0,00
$CH_2Br_2$	$K \rightarrow X$	-52,7	1,8	0,1	1,89	0,09
$CH_2I_2$	$K_{II} \rightarrow X$	5,6	3,1	0,1	3,0	-0,10
—	$K_I \rightarrow X$	6,0	2,87	0,05		
$CHCl_3$	$K \rightarrow X$	-63,5	2,27	0,10	1,87	-0,47
$CHBr_3$	$K \rightarrow X$	7,9	2,75	0,10	2,75	0,00
$CHI_3$	$K \rightarrow X$	120	3,9	0,2	4,00	0,10
$CCl_4$	$K_{II} \rightarrow K_I$	-47,7	1,09	0,01		
—	$K_I \rightarrow X$	-22,88	0,602	0,003	1,692	1,090
$CBr_4$	$K_{II} \rightarrow K_I$	46,87	1,594	0,005		
—	$K_{II} \rightarrow X$	62	2,54	0,10	2,544	0,004
—	$K_I \rightarrow X$	93,6	0,95	0,08	2,544	1,594

### Литература

1. А.Колачковски, Ю.В.Норсеев, В.Д.Нефедов. Препринт ОИЯИ, P12-7440, Дубна, 1973.
2. М.Х.Карапетьяни. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. Изд: "Наука", М., 1965.
3. Термические константы веществ. Справочник под редакцией В.П.Глушко. АН СССР ВИНТИ, Москва, вып. I /1965/, вып. II /1966/, вып. III /1968/, вып. IV /1970/, вып. V /1971/.

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 сентября 1973 года.