

Е. П. ДЕРГУНОВ и А. Г. БЕРГМАН

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕЖДУ ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 16 II 1948)

Настоящая работа имеет целью, во-первых, объяснить полученные нами экспериментальные данные по изучению фторидов щелочных металлов с фторидами четвертой группы, в соответствии с теоретическими представлениями о строении и устойчивости комплексных соединений типа двойных солей, и во-вторых, изложить результаты исследования тройной системы $KF - RbF - ThF_4$, в которой деление основного треугольника на фазовые симплексы происходит не по фазовым треугольникам, а по фазовым тетрагонам.

При образовании на боковых сторонах в тройных системах комплексов типа двойных солей, имеющих аналогичные химические формулы, наблюдаются различные типы внутреннего кристаллического строения этих комплексов. В том случае, когда комплексы обладают одним и тем же типом внутреннего строения, они должны быть изоморфными и должны давать непрерывные ряды твердых растворов. Наоборот, если комплексы имеют различное внутреннее строение, между ними непрерывных рядов твердых растворов не образуется. При этом, конечно, необходимо учитывать влияние величин ионных радиусов и поляризации молекул.

Систематическое исследование комплексных соединений типа двойных солей, образованных из галогенидов щелочных металлов и металлов высших валентностей, показывает, что общепринятые представления, базирующиеся на воззрениях Вернера, далеко не охватывают всех существующих соединений. Это особенно относится к тем случаям, когда координационное число комплекса равно пяти и семи.

М. Е. Дяткина⁽¹⁾, рассматривая комплексные соединения общего стехиометрического состава R_nAX_5 , приходит к выводу, что в „комплексных кристаллах координационное число пять не осуществляется“.

Этот вывод справедлив для соединений Cs_3CoCl_5 , $(NH_4)_3ZnCl_5$, для которых Поуэлл и Уэллс⁽²⁾, и Александер⁽³⁾ рентгенографическим исследованием установили формулы $Cs_3[CoCl_4]Cl$ и $(NH_4)_2ZnCl_4 \cdot NH_4Cl$, где осуществляется координация 4. Но до сих пор неизвестно, возможно ли существование комплексных ионов с координационным числом 5 для соединений типа $Me^I Me^{IV}F_5$. Существует соединение с координационным числом 6 для кремния — $(NH_4)_2SiF_6$. Соединение же $(NH_4)_3SiF_7$ М. Е. Дяткиной на основании рентгенографических исследований Гоарда и Вильямса⁽⁴⁾ рассматривается как соединение, имеющее форму двойной соли $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$, т. е. соединение, соответствующее координационному числу 6.

В работах Гемпсона и Паулинга⁽⁵⁾, Уэллса⁽⁶⁾, а также Гоарда⁽⁷⁾ рентгенографическим исследованием установлена конфигурация ком-

плексных ионов с координационным числом 7 в следующих соединениях: $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, K_3ZrF_7 , K_2NbF_7 и K_2TaF_7 . Таким образом, для этих соединений установлено существование комплексных ионов

$[\text{MeF}_7]^{-3}$ и $[\text{MeF}_7]^{-2}$.

В наших исследованиях получены комплексы состава K_3ThF_7 и Rb_3ThF_7 . Поскольку торий относится к той же группе, что цирконий и гафний, существование комплексного иона $[\text{ThF}_7]^{-3}$ не вызывает сомнения.

Применение метода физико-химического анализа, в отличие от использовавшегося ранее препаративного метода, позволяет выявлять более однозначно все возможные сочетания между галогенидами различных металлов.

Нами проводится систематическое исследование взаимодействия галогенидов щелочных металлов с галогенидами четвертой группы (Si, Ti, Hf, Zr и Th). При этом меняется

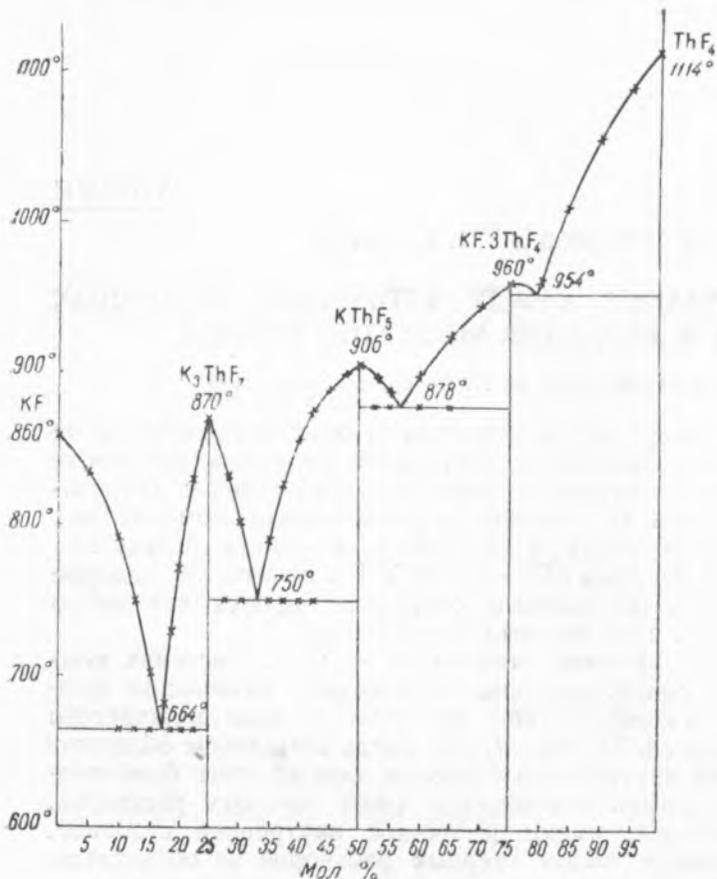
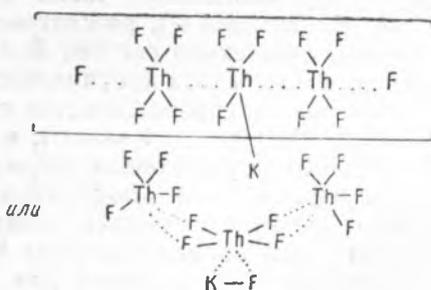


Рис. 1

атомный вес щелочного металла от лития до цезия и галогена от фтора до иода.

При исследовании двойных систем $\text{KF} - \text{ThF}_4$ (рис. 1) и $\text{RbF} - \text{ThF}_4$ (рис. 2) установлено образование следующих типов комплексов: $\text{Me}_3[\text{ThF}_7]$, $\text{Me}[\text{ThF}_5]$ и $\text{Me}^{\text{I}}\text{F} \cdot 3\text{ThF}_4$. Если первые два комплекса относятся к ранее известным типам комплексов и лишь дополняют число описанных соединений, то соединение типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{F} \cdot 3\text{ThF}_4$ до сих пор не было известно. Для этого соединения мы условно принимаем его строение в виде трехядерного комплекса.

Образующиеся в двойных системах $\text{KF} - \text{ThF}_4$ и $\text{RbF} - \text{ThF}_4$ комплексы значительно отличаются по устойчивости. Замена калия рубидием дает повышение устойчивости комплекса Me_3ThF_7 . Так, из приведенных диаграмм плавкости видно, что температура плавления рубидиевого комплекса на 104° выше температуры плавления калиевого комплекса.



У комплексов типа $Me^I ThF_5$ устойчивость изменяется в обратном порядке, т. е. комплекс с калием оказывается более стойким, чем комплекс с рубидием.

Таким образом, устойчивость комплексов типа $Me_3^I ThF_7$ повышается с увеличением ионного радиуса катиона, стоящего вне комплекса. Это согласуется с тем, что рубидиевый комплекс $Rb_3 ThF_7$ значительно устойчивей, чем калиевый $K_3 ThF_7$, а соединения данного состава для фторидов натрия и лития с ThF_4 нами совершенно не обнаружены.

Весьма характерно, что комплексные соединения типа $Me_3^I ThF_7$ очень резко выражены и на диаграммах плавкости представлены таким острым сингулярным максимумом, какой до сих пор не был известен для бинарных солевых систем. Это дает основание считать, что строение полученных нами комплексов

типа $Me_3^I ThF_7$ не может быть аналогично приведенному выше соединению кремния $(NH_4)_2 SiF_6 \cdot NH_4 F$, тем более, что в изученных системах соединения типа $Me_2^I ThF_6$ отсутствуют.

Соединение 3-го типа — $Me^I F \cdot 3ThF_4$ — является более высокоплавким по сравнению с описанными выше комплексами, причем устойчивость его при замене калия рубидием повышается.

Для проверки тождественности внутреннего кристаллического строения калиевых и рубидиевых комплексов со фторидом тория была исследована методом визуально-политермического анализа тройная система $KF - RbF - ThF_4$ (рис. 3). Выяснено, что все три комплекса фторида тория со фторидами калия и рубидия образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов, также как в двойной системе фторидов калия и рубидия⁽⁸⁾.

Прямые, соединяющие точки составов соответствующих комплексов на боковых сторонах, представляют собой бинарные системы с непрерывными твердыми растворами. Как кривые плавкости непрерывных твердых растворов соответствующих комплексов, так и кривые совместной кристаллизации двух рядов твердых растворов во всех случаях дают непрерывные кривые без минимумов, что указывает на весьма совершенный изоморфизм калиевых и рубидиевых комплексов.

Благодаря образованию непрерывных рядов твердых растворов

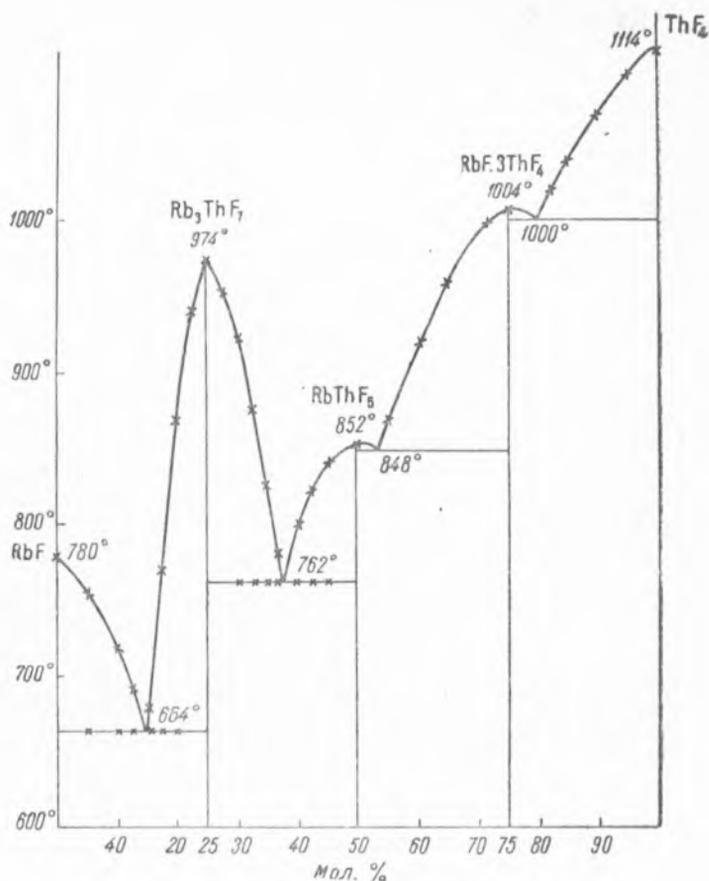


Рис. 2

