

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1972 г.

ТОМ XLI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 548.562

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ И ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ИХ ДЕГИДРАТАЦИИ

В. Н. Макатун и Л. Н. Щегров

Обсуждено состояние воды в неорганических кристаллогидратах и проанализированы различные искажения молекулы воды, вплоть до ее диссоциации, под влиянием окружения. Реакции глубокой дегидратации кристаллогидратов рассмотрены с точки зрения взаимосвязи между состоянием воды в гидрате и особенностями процессов обезвоживания, ведущих к необратимым изменениям дегидратирующегося вещества и распаду сложного оксоиона.

Библиография — 221 наименование

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1937
2. Методы изучения состояния воды в кристаллогидратах	1939
3. Строение кристаллогидратов	1943
4. Дегидратация кристаллогидратов	1949

I. Введение

В последнее время природа и состояние воды в гидратированных соединениях вызывает все возрастающий интерес исследователей. Это связано как с ролью гидратов в решении общих задач структуры твердого вещества, так и с большой практической значимостью этих соединений, поскольку многие вещества могут быть получены наиболее легко и наиболее чистыми именно в виде кристаллогидратов. В технологии и промышленной химии широко применяются наряду с исходными гидратами продукты их дегидратации. В перспективе, например, обсуждается возможность обеспечения космонавтов водой путем дегидратации водусодержащих внеземных минералов.

Многообразие веществ, способных связывать и прочно удерживать воду, в известной мере предопределяет многообразие способов связывания воды. Кроме того, характер представления экспериментальных данных при изучении гидратов часто зависит от используемого метода и цели исследования. Это, по-видимому, и породило чрезвычайную пестроту терминов, характеризующих природу и состояние воды в неорганиче-

ских гидратах, что привело к почти кризисному состоянию в современной номенклатуре типов воды в гидратах. Основные из них: 1) сорбированная или гигроскопическая (адсорбционная и капиллярная) вода^{1–3}; 2) кристаллизационная вода^{1, 4, 5}; 3) конституционная вода^{1, 6–8}; 4) структурная вода^{9–11}; 5) гидролизная вода¹²; 6) решеточная и внерешеточная¹³; 7) слоевая и межслоевая¹⁴; 8) связанная¹⁵ и химически связанная¹⁶; 9) конструкционная¹⁷; 10) цеолитная¹⁸; 11) периферическая вода¹⁹; 12) высокотемпературная²⁰; 13) гидратная²¹; 14) оксониевая^{22–24}; 15) интеркристаллополиаморфионная¹²; 16) координационная²⁵; 17) вода клатратных гидратов²⁶ и т. д. Сюда же следует отнести, по-видимому, различные виды «аномальной воды»^{27–29}, которые, по-видимому, устойчивы лишь в пристеночном слое капилляров и поэтому могут быть также отнесены к особому типу связанной воды³⁰. Если учесть, что многообразные формы воды в гидратах только в пределе существенно отличаются друг от друга, то станет понятным явная неопределенность каждого из вышеперечисленных терминов. Вследствие этой неоднозначности возникает соблазн создания новых «своих» терминов, наиболее «полно» характеризующих состояние воды в конкретных объектах.

Что касается реакций обезвоживания, то значительное количество работ, особенно ранних, выполнено в отрыве от анализа реального состояния воды в веществе, при этом наблюдаемые часто на опыте «аномалии», например, удаление дробных количеств воды, считались «противоречащими здравому смыслу» и потому не учитывались³¹. Обсуждение кинетики и термодинамики процессов дегидратации часто не учитывает структурных и даже химических изменений твердой фазы при обезвоживании. Если же эти изменения слишком очевидны, делаются попытки создания отвлеченных термодинамических моделей без учета реальных процессов, происходящих в твердых веществах при их нагревании. Между тем, к настоящему времени накоплен достаточно обширный экспериментальный материал, показывающий, что далеко не всегда молекула воды входит в состав гидрата в виде индивидуальной структурной единицы; что дегидратация часто сопровождается частичным или даже полным разрушением соли, причем во многих случаях этот процесс является первичным, а не следствием, например, гидролиза соли парами воды. Это приводит к выводу об особой реакционной способности воды, входящей в состав твердого вещества, причем поведение воды при обезвоживании гидрата, очевидно, в значительной мере определяется ее пространственной и энергетической структурой в исходном гидрате. Время появления такого рода информации относится, в основном, к последним десятилетиям, в связи с плодотворным применением к изучению гидратов современных физических методов исследования.

Данная работа является попыткой обобщения существующих данных с позиций установления взаимосвязи между состоянием воды в неорганическом гидрате и особенностями реакции его дегидратации. Сознавая нецелесообразность включения в данный обзор многих резко отличных классов водусодержащих веществ, мы ограничимся рассмотрением так называемых кристаллогидратов, т. е. фаз определенного состава, обладающих физической и химической индивидуальностью, брутто-состав которых принято записывать в виде $X \cdot H_2O$. При этом основное внимание уделяется гидратам с кислородсодержащим анионом; анализу различных искажений воды в решетке гидратов под влиянием кристаллического поля и межмолекулярных взаимодействий вплоть до ее диссоциации, а также вопросам разрушения сложного кислородного аниона соли при дегидратации ее гидрата.

2. Методы изучения состояния воды в кристаллогидратах

Важнейшими методами изучения структуры кристаллогидратов являются методы дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, достижения которых в определении симметрии и молекулярных параметров соединений общеизвестны. В приложении к обсуждаемым вопросам следует заметить,— несмотря на то, что положение атома водорода в гидрате из рентгеноструктурных данных определяется с большой ошибкой или выводится из общих геометрических соображений, эти данные при тщательном выполнении в большинстве случаев хорошо согласуются с нейтронографическими. Однако при сравнении цифровых данных, полученных этими методами, нужно иметь в виду, что рентгенографическое расстояние О—Н всегда короче нейтронографического³², что связано не с ошибкой измерений, а с различной природой измеряемых величин. Кроме того, найденное рентгенографически укороченное расстояние О...О в водородсодержащих веществах (меньше суммы вандерваальсовских радиусов) не всегда является достаточным критерием для выводов о существовании водородной связи в веществе^{33, 34}.

Состояние воды в кристалле становится более определенным, когда данные структурного анализа сопоставляются с результатами измерения величин, непосредственно связанных с силовыми характеристиками химической связи; первенство в этом направлении по праву принадлежит колебательно-вращательным спектрам молекул — ИК-спектрам поглощения и отражения и спектрам комбинационного рассеяния (КР), где проявляются характеристические частоты молекулярных колебаний, зависящие вполне определенным образом от геометрии молекул и силовых характеристик химической связи. При возмущении молекулы каким-либо внешним воздействием силовые постоянные химической связи изменяются, что вызывает закономерное смещение полос колебательных спектров. Для изучения водусодержащих соединений эти методы оказались особенно благодарными в связи со сравнительной легкостью изотопных замещений водорода и большим ($\sim 1,4$) коэффициентом изотопического смещения частот колебаний групп атомов с участием водорода.

По колебательным спектрам воды в различных состояниях имеется довольно большое число обзоров и монографий: о проявлении в ИК-спектрах воды в неорганических веществах в адсорбированной, цеолитной, кристаллизационной, конституционной и свободной формах^{35, 36}, о либрационных колебаниях воды в твердых гидратированных соединениях³⁷, о спектроскопии водородных связей с участием воды^{38–42}, о спектральном проявлении координированной воды^{35, 43–45}. Для целей дальнейшего обсуждения кратко остановимся на наиболее характеристических проявлениях воды в колебательных спектрах в зависимости от ее состояния.

Частоты валентных колебаний групп OH в мономерной газообразной молекуле воды имеют значения 3650 (v_1) и 3750 см^{-1} (v_3). Полимеризация в газовой фазе за счет Н-связей или переход в конденсированное состояние вызывает смещение полос поглощения в длинноволновую область, сопровождающееся расширением полос вплоть до их слияния. Существует значительное число эмпирических и полуэмпирических корреляций между значениями частоты ν_{OH} и длиной Н-связи^{38, 46–49}, между длиной Н-связи, потенциальными кривыми и гидроксильными частотами⁵⁰; между величиной смещения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и энергией Н-связи^{39, 51–53}, между частотой ν_{OH} и электроотрицательностью гидратообразующего элемента⁵⁴. При расчете величины смещения полос за начало отсчета обычно принимается или частота v_3 невозмущенной молекулы воды или усредненная величина 3700 см^{-1} , поскольку даже при наличии двух полос в

области ν_{OH} уверенное отнесение их к ν_1 или ν_3 затруднительно. Расчеты по эмпирическим уравнениям, связывающим длину Н-связи и ее энергию со смещением $\Delta\nu_{\text{OH}}$, часто позволяют получать вполне удовлетворительные результаты даже при изучении неоднотипных веществ, различающихся как по химической природе, так и по кристаллической структуре, в силу большей чувствительности ν_{OH} к конфигурации Н-связи. Эти зависимости обычно линейны, если длина Н-связи изменяется в пределах 2,5—2,8 Å. Достаточно убедительного критерия выбора предельного расстояния О...О в Н-мостице, при котором взаимодействием типа Н-связи можно пренебречь, пока не существует, поскольку в пределах 2,9—3,4 Å $\Delta\nu_{\text{OH}}$ асимптотически приближается к нулю. Величина 2,84 Å в часто используемом выражении:

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = 4,43 \cdot 10^3 \cdot (2,84 - R) \quad (1)$$

где R — расстояние О...О, по нашему мнению, является заниженной, так как отчетливое смещение полос колебаний наблюдается и при значительно больших расстояниях. Более предпочтительным представляется предложенное Беллами⁴⁸ значение 3,35 Å, на котором по некоторым теоретическим представлениям энергия взаимодействия не должна превышать 0,2—0,3 ккал/моль. Эта величина входит в полуэмпирическое выражение

$$\Delta\nu (\text{cm}^{-1}) = 50 \left[\left(\frac{d}{R} \right)^{12} - \left(\frac{d}{R} \right)^6 \right] \quad (2)$$

расчеты по которому охватывают большие пределы изменения длин Н-связей. Что касается энергии Н-связи, то для ее оценки вполне достаточно проведенного по многочисленным данным усреднения, согласно которому единице энергии в ккал/моль эквивалентно изменение частоты в 50 cm^{-1} . Более точные величины могут быть получены лишь для групп однотипных веществ и всегда требуют проверки каким-либо независимым методом.

В силу высокой степени характеристичности валентных колебаний групп OH, эта область спектра не позволяет получать однозначную информацию о природе кислород-водородной группировки в твердом веществе, поскольку область проявления полос ν_{OH} гидроксилов OH⁻, молекулярной воды H₂O и гидратированного протона H_{n+2}O^{m+} перекрываются. Ответ на этот вопрос может быть получен при анализе деформационных колебаний гидратов, частоты которых для OH⁻ располагаются ниже 1500 cm , а для H₂O — в пределах 1590—1680 cm^{-1} и для иона гидроксия H₃O⁺ — 1680—1800 cm^{-1} ^{55, 56}. Частота деформационного колебания изолированной молекулы воды равна 1595 cm^{-1} . При ассоциациях в том числе и за счет Н-связей, полоса поглощения, соответствующая этому колебанию, смещается в сторону больших частот⁵⁷, однако это смещение значительно меньше, чем для валентных колебаний и при равных степенях возмущения составляет 10—50 cm^{-1} . Число компонент деформационной полосы довольно определенно совпадает с числом видов молекул воды в исходном гидрате, однако, к сожалению, этот критерий может быть использован лишь в случае сильно отличающихся по степени связывания молекул, так как в силу малости смещения $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ полосы от различных сортов воды в большинстве случаев не разрешаются.

Вышеперечисленные закономерности остаются качественно справедливыми для всех веществ независимо от их природы и агрегатного состояния. Однако при анализе связи воды в неорганических гидратах по их ИК-спектрам необходимо учитывать, что в том же направлении, что и Н-связь, на колебания молекул воды влияет координация ее ионом металла. Смещение полос валентных колебаний воды в длинноволновую

область для сильных электростатических комплексов под действием координации воды металлом по расчетам может достигать 600 см^{-1} и определяется поляризующими и электроноакцепторными свойствами катионов⁵⁸. Стогое разделение возмущающего влияния каждого из этих двух факторов на колебания молекул воды вряд ли возможно, так как, с одной стороны, пока неизвестны гидраты, существование Н-связи в которых можно было бы исключить, с другой стороны,— эффекты координации и Н-связи тесно взаимосвязаны, поскольку поляризация О—Н-связи в поле катиона, вызывая усиление протоно-донорных свойств воды, приводит к уменьшению силовой постоянной связи, что эквивалентно упрочнению Н-связи и соответственно более сильному смещению ν_{OH} . Определенные успехи в этом направлении достигнуты при изучении ИК-спектров серий изоморфных перхлоратов^{59–61}, поскольку перхлорат-ион является одним из наиболее слабых акцепторов протона. Из этих данных следует, что в указанном классе соединений $\Delta\nu_{\text{OH}}$ под действием координации воды даже d -элементами имеет величину не более 150 см^{-1} .

Вхождение воды в первую координационную сферу металла приводит к появлению в колебательных спектрах гидратов полос, характеризующих собственные колебания $M(\text{H}_2\text{O})_n$ -комплексов, при сравнительно высоких частотах. Валентные колебания М—О в таких группировках наблюдаются для ряда аквакомплексов⁶² в области 300 — 500 см^{-1} ; а для многозарядных небольших ионов и при более высоких частотах, например, полосы для $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ и $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ лежат при 860 и 600 см^{-1} соответственно^{63, 64}.

Перспективным в смысле представлений об энергетике Н-связи обещает быть анализ колебательных спектров самой Н-связи, возникающих в результате потери молекулами или группами атомов вращательных или поступательных степеней свободы при ее образовании. Валентные колебания водородной связи наблюдаются в интервале частот 100 — 200 см^{-1} и деформационные 50 — 80 см^{-1} . К сожалению, в связи с недостаточной распространностью длинноволновых ИК-спектрометров, работы в этой области преимущественно выполнены методом КР, что ограничило круг веществ растворами и монокристаллами. Можно отметить работы^{65–71}, где предпринята попытка сопоставления частот с длинами Н-связей, однако пока исследований состояния кристаллизационной воды в этой области спектра выполнено явно недостаточно, чтобы можно было делать какие-либо определенные обобщения.

Затруднения при интерпретации ИК-спектров воды в кристаллогидратах

Четкое распределение колебаний воды в различных состояниях по областям спектра характерно лишь для предельных идеальных случаев. Как уже отмечалось, характер спектра в области валентных колебаний OH-групп не позволяет определить природу кислород-водородной группировки в веществе. Появление нескольких полос в этом интервале частот может быть связано не только с существованием нескольких сортов и состояний воды, но и с образованием одной и той же молекулой различных по энергии Н-связей, а также с появлением оберточных, составных и резонансных частот. В этом случае весьма полезным оказывается частичное дейтерирование вещества, позволяющее определить природу расщепления полос OH. Вместе с тем, отсутствие заметной структуры полосы ни в коей мере не является основанием для заключения об однотипности связывания воды в веществе, так как в силу большой ширины полосы гидроксила, связанного Н-связью, колебания групп различной природы могут не разрешаться. Кроме того, следует иметь в виду, что

проявляющаяся часто полоса при 3450 см^{-1} , может не относиться собственно к объекту исследования, а обусловлено поглощением адсорбированной веществом воды, что особенно вероятно для веществ, обладающих развитой поверхностью. К счастью, небольшая чувствительность положения этой полосы к природе сорбирующего вещества облегчает ее отнесение⁷².

К неоднократно рекомендуемому методу количественного определения различных типов воды в исходном веществе путем его частичной дегидратации до исчезновения той или иной компоненты спектра^{55, 73}, по нашему мнению, следует относиться с большой осторожностью. Без существенных оговорок этот метод может быть принят лишь для веществ цеолитного типа, поскольку, как будет показано ниже, состояние воды по мере дегидратации соли изменяется. В особенности это относится к веществам типа аквакомплексов.

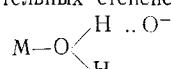
Деформационные колебания воды в ряде гидратов могут проявляться при частотах $\sim 1670 \text{ см}^{-1}$, и отнесение их к молекулярной воде или иону гидроксония становится затруднительным. В этом случае однозначная интерпретация также может быть проведена при изучении частично дейтерированных препаратов. Однако следует учесть, что в ряде веществ степень гидратации протона может превышать единицу, что также отражается специфически на характере спектра и должно учитываться при его интерпретации⁷⁴. Более трудным для объяснения представляются случаи, когда частота деформационного колебания воды в гидрате смещается в сторону больших длин волн относительно ее положения для мономерной воды, причем структурные данные исключают возможность образования гидроксильных соединений^{75–78}. Это может быть связано с существенным изменением угловых характеристик молекул воды. Так, в моногидрате сульфата магния межпротонное расстояние составляет $1,65 \text{ \AA}$ против обычно наблюдаемого $1,50$ – $1,58 \text{ \AA}$ ^{76, 79} и у $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ угол HOH возрастает до $111,36^\circ$ ⁸⁰ *.

Если по анализу спектров в валентной и деформационной областях показано, что молекула воды сохраняет свою колебательную индивидуальность, это не исключает возможности появления деформационных колебаний групп $\text{M}-\text{OH}$, когда вода входит в первую координационную сферу электроноакцепторного металла, положение которой определяется природой металла-комплексообразователя.

Наиболее сложна интерпретация собственных колебаний аквакомплекса, так как в этой области проявляются валентные и деформационные колебания многих анионов кислородных кислот, тем более, что дейтерирование несущественно отражается на положении полос акваполиэдра.

ЯМР и другие методы. Значительные успехи в изучении состояния воды в гидратах достигнуты в последние годы с помощью методов магнитной спектроскопии: протонного магнитного резонанса (ПМР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР)^{17\text{O}},^{42, 44, 81–83}. Методом ПМР получены важные сведения о времени жизни H -связи и, прежде всего, прямо подтверждено существование в системах с H -связью обмена протона в группировке $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$, протекающего со сравнительно небольшой энергией активации (2 – 7 ккал/моль)^{84, 85}, и показана возможность реориентации

* Не исключено, что колебательный спектр воды в аквакомплексах с H -связями не удовлетворяет обычно используемой трехатомной модели, и появление нескольких полос в области 1400 – 1600 см^{-1} связано с появлением дополнительных степеней свободы при колебании, например, пятиатомного фрагмента типа.



и вращения молекулы кристаллизационной воды в целом⁸⁶⁻⁸⁹. Существенно также для понимания механизма процессов дегидратации ряда соединений, что подвижность и длина пробега делокализованного протона по цепочке Н-связей во льду оказались значительно больше, чем в жидкой воде⁹⁰. Еще больше эти величины возрастают в клатратных гидратах⁹¹, т. е. стабилизация связей решеткой облегчает процессы переноса протона.

Поскольку метод ПМР дает сведения в первую очередь о протонах, его применение для изучения состояния воды в целом несколько ограничено. При определении координации воды ионом металла более предпочтительно исследование ЯМР на ядрах ^{17}O , в частности, таким методом исследованы гидратные числа ряда ионов металлов. К сожалению, эта информация получена в основном для жидкого состояния. Для твердых гидратов, где преимущественно используется резонанс низкого разрешения, достижения его значительно скромнее. Для ограниченного круга веществ найдены некоторые эмпирические корреляции между межпротонным расстоянием и длиной Н-связей⁸³, однако эти соотношения требуют проверки на большем круге веществ и их подтверждения другими независимыми методами (колебательные спектры, структурный анализ и т. д.).

Другие методы в приложении к изучению состояния воды в твердом теле, например измерение диэлектрических свойств, спектроскопия в видимой и УФ областях, магнетохимические методы и спектроскопия ЭПР значительно менее специфичны и их применение к рассматриваемой проблеме ограничивается некоторыми частными случаями. Однако, если вода координирована катионом, этими методами может быть получена весьма полезная дополнительная информация, особенно для гидратов солей переходных металлов.

3. Строение кристаллогидратов

Механические, физические, химические свойства кристаллогидратов в значительной мере определяются положением и состоянием молекул воды в их структуре. Поэтому вряд ли возможна на данном этапе общая классификация гидратов, учитывающая весь комплекс свойств водусодержащего вещества. При попытке обобщения свойств больших групп гидратов нужно исходить, прежде всего, из конечных целей этих обобщений. С этой точки зрения для описания геометрического размещения молекул воды относительно других составных частей кристалла вполне удовлетворительна принятая в кристаллохимии классификация⁹², базирующаяся, в основном, на представлениях Бернала⁹³, по которой все многообразие гидратов разделяется на следующие группы: а) гидраты, в которых молекулы воды изолированы друг от друга, б) островные гидраты, где вода образует обособленные группы, в) цепочечные гидраты, г) слоистые гидраты, д) гидраты с образованными молекулами воды трехмерными каркасами. При рассмотрении же реакций дегидратации такая классификация может быть принята лишь в первом приближении, поскольку она не отражает того многообразия проявлений воды и того влияния, которое она оказывает на химические свойства реального гидрата, в котором молекулы воды сильно взаимодействуют с катионом и анионом соли и друг с другом, испытывая при этом значительно большие искажения не только относительно их конфигурации в газовой фазе, но и сравнению с водой в твердом и жидкоком состоянии, при этом, напри-

мер, в аквакомплексах расстояние $M-OH_2$ весьма близко или равно расстояниям $M-O$ в соответствующих окислах⁹⁴.

Поскольку аналитические данные в подавляющем большинстве случаев не позволяют судить о формах входления воды в вещества, необходим прежде всего критерий, чтобы отличить кристаллизационную воду от конституционной воды, т. е. воды, находящейся в ионизированной форме, например, в виде гидроксилов или оксониевых ионов. Учитывая малую доступность нейтронографических определений и неоднозначность в приложении к воде структурной рентгенографии, таким критерием для весьма широкого круга веществ может быть наличие полосы деформационного колебания молекулярной воды в колебательном спектре гидрата в силу большой чувствительности положения этой полосы к переходу воды в ионизированное состояние. Таким образом, кристаллогидратами предлагается считать вещества, в которых молекула воды сохраняет свою колебательную индивидуальность.

Для целей обсуждения состояния воды в кристаллогидратах в приложении к реакциям их обезвоживания, их удобно разделить на следующие группы: 1) вещества, гидратное число которых (n) больше координационного числа (КЧ) металла в данном соединении; 2) гидраты с n , равным КЧ; 3) гидраты с n , меньшим КЧ. Самостоятельную группу гидратов с молекулярной водой составляют, как предлагает Шишкун⁹⁵, гидраты переменного состава типа цеолитов.

Многие гидраты с большим количеством кристаллизационной воды могут быть представлены, как твердые растворы воды и соответствующей безводной соли, так как их структура с определенными допущениями интерпретируется как структура льда, в которой места некоторых молекул воды и пустоты заняты ионами соли. ИК-спектр таких гидратов по характеру и положению полос в области колебаний воды близок к спектру льда, и теплоты их дегидратации также приближаются к теплоте сублимации льда.

Когда n на 1–2 единицы больше КЧ, четко различаются два структурно неравнозначных типа воды: часть воды в количестве, соответствующем КЧ металла, входит в его первую координационную сферу, оставшаяся вода находится на значительном удалении от катиона ($\sim 4 \text{ \AA}$). Такая ситуация наблюдается во многих гептагидратах металлов, в пентагидратах солей меди и подтверждена как прямыми структурными определениями, так и проявлением воды в ИК-спектрах и методом ЯМР^{96–100}. Несвязанная с металлом вода образует Н-связи с координированной молекулой воды или, при благоприятных пространственных условиях, с анионом, причем энергия ($\sim 4,5 \text{ ккал/моль}$) и длина этих связей часто не зависят от природы аниона, что проявляется присутствием в ИК-спектрах подобных гидратов полосы при $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, близком к ν_{OH} связанных Н-связями молекул в жидкой воде. Эта молекула обладает значительно большей подвижностью, нежели координированная вода¹⁰¹.

Свойства воды из ближайшего окружения металла определяются в основном взаимодействием ее с катионом и анионом и, в меньшей мере, взаимодействием с внесферной водой, поэтому они однотипны с гидратами второй группы. Гидраты, в которых гидратные числа равны координационному и вся вода входит во внутреннюю координационную сферу металла (аквакомплексы), составляют многочисленную группу среди известных неорганических кристаллогидратов. В зависимости от природы катиона и аниона энергия образуемой координированной водой Н-связи может изменяться в довольно широких пределах (значения Δ_{fus} иногда достигают^{102, 103} 1000 см^{-1}). Комплексные аква-ионы в твердом веществе подвергаются различным искажениям под влиянием поля кристалла

и Н-связей, в результате чего молекулы воды между собой и OH-группы отдельной молекулы могут стать неэквивалентными, что часто сопровождается появлением различных расстояний M—OH с разностью для соседних молекул воды от 0,02 до 0,2 Å^{94, 104}. Если симметрия кристалла достаточно высока или появляется большой набор близких по энергии состояний молекул воды, то эта неэквивалентность может не вызвать расщепления полос в ИК-спектрах, и в области поглощения воды регистрируются более или менее уширенные одиночные полосы. Однако при сильных искажениях координационного полиэдра, например, за счет эффекта Яна-Теллера или при образовании одной и той же молекулой воды Н-связей различной энергии полосы валентных, а иногда и деформационных колебаний воды могут расщепляться, и спектроскопически вода является неоднородной.

Наиболее сложными по набору возможных энергетических состояний молекул воды и их расположению в структуре являются гидраты третьей группы с небольшим количеством кристаллизационной воды. Между тем, для решения проблемы получения безводных веществ этот класс гидратов представляет наибольший интерес, поскольку в силу ступенчатости реакций дегидратации при обезвоживании высших гидратов на конечных стадиях образуются продукты с небольшими, иногда дробными гидратными числами.

Если вода в подобных гидратах входит в первую координационную сферу металла, то помимо нее координационный полиэдр включает в себя также некоторое количество кислородных ионов аниона, в результате чего наряду с взаимодействием M—OH могут реализоваться взаимодействия типа Н-связи между молекулами воды, между водой и соседним анионом, между водой и анионом другого полиэдра, что приводит к значительным искажениям как самой молекулы воды, так и ее окружения. Так, для тетрагидрата нитрата никеля¹⁰⁵ в структуре найдено восемь различных расстояний O—H...O, причем каждой из этих связей в ИК-спектрах соответствуют свои полосы поглощения в области 3525—3130 см⁻¹ с зависимостью от RO...O, укладывающейся в эмпириическую функцию (1). При определенной взаимной пространственной ориентации молекулы воды и аниона оба атома водорода воды могут быть связаны с одним и тем же атомом кислорода аниона, что вызывает уменьшение по сравнению с жидкой водой и льдом межпротонного расстояния, и, соответственно, угла HOH^{97, 106, 107}. С другой стороны, один из атомов водорода может оставаться практически свободным, в то время как другой участвует в образовании сильной Н-связи¹⁰⁸. При этом угловые характеристики воды претерпевают противоположные первому случаю искажения, а колебания обеих OH-групп могут рассматриваться как практически независимые. Поэтому упоминавшаяся корреляция между длиной Н-связи и межпротонным расстоянием для подобных систем может иметь лишь ограниченное применение.

В низших гидратах иногда наблюдаются аномальные значения частот колебаний воды¹⁰⁹, необычные координации^{110, 111}, дробные гидратные числа. Все эти факты позволяют сделать вывод о напряженном состоянии многих низших гидратов, особенно получаемых путем дегидратации высших, что может быть объяснено некоторыми противоречиями между малыми размерами катиона с его большими координационными возможностями и значительными радиусами сложных оксо-анионов. Эти противоречия в значительной мере снимаются у аква-комплексов за счет увеличения эффективного радиуса сложного аквакатиона. Исходя из этого, следует ожидать, что уменьшение гидратного числа вплоть до получения безводной соли должно сопровождаться не только отмеченными уже ис-

кажениями молекулы воды, но и увеличением степени возмущающего влияния решетки на анион.

Искажение симметрии аниона может быть прослежено как прямыми структурными определениями, так и по расщеплению вырожденных и появлению запрещенных полос поглощения в колебательных спектрах. Например, при переходе от пента- к моногидрату сульфата меди симметрия аниона снижается¹¹² от T_d до C_{3v} или до C_{2v} при обезвоживании двойных сульфатов некоторых переходных металлов¹¹³ и даже до C_s в случае имеющего ту же симметрию селенат-аниона при переходе от гекса- к дигидрату в двойных медноселенатных солях¹¹⁴. Такая ситуация типична и отмечена также для броматов РЗЭ¹¹⁵, фосфатов¹¹⁶ и многих других солей. Усложнение спектров в области колебаний аниона может быть вызвано, естественно, не только снижением симметрии аниона, но и понижением позиционной симметрии кристалла, однако в ряде случаев эти эффекты можно различить достаточно просто¹¹⁷. Кроме того, для систем, в которых влияние симметрии решетки может быть практически исключено, например для ионообменных пленок, с понижением степени гидратации отмечено четкое возрастание величины расщепления полос вырожденных колебаний сульфатного и селенитного анионов¹¹⁸. В ряде работ не отмечено существенных отличий в ИК-спектрах высших и низших гидратов¹¹⁹ или наблюдается упрощение спектра в области колебаний аниона при переходе от гидратов к безводным солям^{120, 121}, что приводит к предположению об определяющем влиянии Н-связей на понижение симметрии аниона. Однако, как показывает расчет стабильности твердых систем с Н-связями¹²², излом связи О—Н...О энергетически более выгоден, чем искажения валентных углов аниона, несмотря на то, что наиболее стабильной является линейная Н-связь¹²³. В предельном случае это приводит к тому, что некоторые атомы водорода в кристаллах могут не участвовать в образовании Н-связи. По-видимому, Н-связь в гидрате при благоприятных условиях влияет как усиливающий фактор на понижение симметрии аниона, вызванное более мощными взаимодействиями. Подтверждением этому служит тот факт, что при координации аниона ионом металла, помимо расщепления полос вырожденных колебаний, наблюдается их смещение в длинноволновую область^{113, 124, 125}. Поэтому случаи повышения симметрии аниона при понижении гидратного числа являются скорее исключениями, тем более что упрощение спектра часто бывает кажущимся в связи с аморфизацией вещества при дегидратации.

Исходя из характера взаимодействия воды с ионом металла, следует ожидать, что сила связи М—ОН₂ в первую очередь должна определяться поляризующими и электроноакцепторными свойствами катиона, т. е. его размером, зарядом и строением внешних электронных оболочек. В ряду однотипных элементов с уменьшением радиуса иона или увеличением его заряда концентрация воды закономерно уменьшается^{126, 127}. Однако при одновременном изменении нескольких факторов предсказание относительной силы взаимодействия воды с катионом становится затруднительным. Так, Алон в гидратированных солях алюминия и бериллия заметно больше, чем в соединениях циркония и гафния. Для переходных элементов степень связывания воды больше, чем это можно было ожидать в приближении чисто электростатического взаимодействия. Внутри первого переходного ряда Алон и соответственно степень возмущения молекул воды в солях двухзарядных ионов, уменьшается в ряду: Mn<Co<<Ni<Cu>Zn, что хорошо согласуется с известным рядом Ирвинга — Вильямса для устойчивости комплексных соединений. В такой же последовательности изменяется и величина расщепления вырожденного коле-

бания аниона, что говорит о близости механизмов взаимодействия катиона с водой и оксо-анионом.

Степень искажения воды под влиянием аниона характеризуется протоно-акцепторными свойствами последнего. При изучении гидратации анионов, введенных в ионообменную пленку на основе полистирола (R) показано, что эти свойства изменяются в обратном порядке по сравнению со способностью соответствующих кислот к протолитической диссоциации¹²⁸ и возрастают в ряду RSO_3^- , $RSeO_3^-$, RPO_3^{2-} , $RSeO_2^-$, RPO_2H^- . В соответствии с этим, в спектре их гидратов ν_{OH} понижается от 3465 до 3335 cm^{-1} , что свидетельствует о возрастании в этой же последовательности силы H-связи. К сожалению, данные о влиянии различных катионов и анионов на состояние воды допускают однозначную интерпретацию лишь в случае строго изоморфных рядов, что не всегда возможно, или при изучении ионообменных пленок, хотя в последнем случае не всегда удается надежно контролировать степень гидратации. Несмотря на это, полученный Калякиным и Мурадовой¹⁰³ для разнотипных веществ ряд изменения энергии H-связи в зависимости от природы аниона, где энергия в ряду ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} возрастает от 1,7 до 8,5 $ккал/моль$, находится в удовлетворительном качественном согласии с вышеупомянутым рядом для полистирольных кислот.

Таким образом, если за меру влияния катиона принять изменение ν_{OH} относительно ν_{OH} в подобном гидрате соли щелочного металла, а за меру влияния искомого аниона — $\Delta\nu_{OH}$ относительно перхлората того же элемента, (полагая простую аддитивность действия обоих факторов на воду), то для ряда гидратов частота валентных колебаний воды должна смещаться до 3000 cm^{-1} , что соответствует энергии H-связи порядка 15 $ккал/моль$, т. е. величине, приближающейся к энергии химической связи. Естественно, состояние и реакционная способность подобным образом связанный воды должна существенно отличаться от ее поведения в свободном состоянии.

Прежде всего, это должно привести к значительному увеличению степени протолитической диссоциации воды. Известно, что гидратированные ионы металлов в растворе в большей или меньшей степени обладают кислым характером в результате диссоциации на ионы водорода и сложный аквагидроксо-ион. Согласно Шварценбауху¹²⁹, вода, входящая во внутреннюю координационную сферу комплексонатов металлов способна титроваться щелочью. Кристаллизационная вода способна реагировать с металлами, с которыми жидккая вода не взаимодействует¹³⁰, примечательно при этом, что соединения с малыми гидратными числами значительно активнее высших гидратов.

Современные представления об энергетике H-связи и структуре веществ с водородными связями позволяют во многих случаях объяснить состояние воды в гидрате и предсказать возможные ее химические свойства. Для веществ с сильными межмолекулярными взаимодействиями в пределе можно ожидать возникновение симметричной связи $O...H...O$, в результате чего протон равновероятно принадлежит как молекule воды, так и аниону, и такое образование должно приобретать свойства кислой соли. Из общего хода зависимости расстояний $O-H$ и $O...O$ следует, что такая ситуация должна возникать при длине H-связи порядка 2,3 Å. Кстати, такая величина принята при обсуждении различных моделей «аномальной» или поливоды^{131, 132} и, как будто, подтверждена экспериментально¹³³. В ряде твердых веществ симметричная водородная связь предполагается при значительно больших расстояниях¹³⁴⁻¹³⁷ (порядка 2,4—2,5 Å). В системах с более длинными H-связями также существует определенная вероятность перехода протона воды к аниону, поскольку

потенциальная кривая несимметричной связи имеет два минимума с доступной для теплового возбуждения высотой потенциального барьера, причем эффективность этого процесса может многократно возрастать за счет туннелирования протона вдоль Н-связи. По расчетным данным¹³⁸, этот процесс вероятен при расстоянии между минимумами вплоть до 0,8 Å.

Если систему Н-связей образуют несколько молекул воды, энергетические затруднения процесса отщепления протона могут уменьшаться за счет положительного теплового эффекта реакции образования оксониевых ионов. В соответствии с этим, состояние воды в дигидратах фосфатов и арсенатов железа лучше иллюстрируется формулой $\text{M}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_3\text{O}^+$, чем классической записью с изолированными молекулами воды^{139, 140}. Оксониевые ионы в твердом состоянии найдены в ряде гидратов неорганических кислот и солей^{103, 141–145}. По данным Цунделя и Метцгера¹⁴⁶, протон полностью отщепляется от полистиролсульфоновой кислоты при степени гидратации, равной двум, т. е. когда образуется ион H_5O_2^+ . Этот ион обнаружен также в тетрагидрате золотохлористоводородной кислоты¹⁴⁷, где расстояние между потенциальными ямами равно 0,62 Å, и в дигидрате хлорной кислоты¹⁴⁸, где предполагается лишь один минимум на потенциальной кривой. Предполагается¹⁴⁹, что ион оксония наиболее устойчив в виде трисольвата и его гидрат должен иметь структуру H_9O_4^+ . По мнению Лунгрена и Олоффсона¹⁵⁰ он присутствует в тетрагидрате бромистоводородной кислоты. Гидратированные ионы оксония состава $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, где n доходит до 10, обнаружены масс-спектрометрически в газовой фазе. Несмотря на то, что иону H_9O_4^+ приписана¹⁵⁴ плоская симметричная структура $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (энергия Н-связи 46,3 ккал/моль), по масс-спектрометрическим данным теплоты гидратации оксония не имеют излома при $n=3$, а плавно изменяются, приближаясь при $n=7$ к теплоте испарения воды с плоской поверхностью¹⁵⁵. Поэтому более предпочтительна структура $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Примечательно, что геометрическая структура и энергетика гидратированных протона и гидроксила практически совпадают при равных степенях гидратации¹⁵⁶.

В таких сложных образованиях, несмотря на то, что молекулы кристаллизационной воды часто сохраняют свою индивидуальность как колебательные единицы, протон полностью делокализован по всему иону. В пределе, как показал Шахпаронов^{157, 158}, многие свойства водных систем могут быть описаны в предположении существования для протонов зоны проводимости. Хотя представления о протонном газе использованы преимущественно для жидких систем¹⁵⁹, их применение оказалось полезным, как будет показано ниже, для объяснения некоторых особенностей реакций дегидратации твердых неорганических гидратов.

Наконец, в случае солей многозарядных, легко гидролизующихся металлов вода может полностью диссоциировать, и такие соединения следует считать комплексными кислотами, которые не могут быть отнесены к кристаллогидратам. Тем не менее, многие вещества такого типа по-прежнему относят к кристаллогидратам, по-видимому, в связи с трудностями определения истинного состояния воды в веществах. Однако по ряду свойств твердые гидраты некоторых солей циркония и гафния не могут быть отнесены ни к кристаллогидратам, ни к соответствующим кислотам, существующим в растворах. Соответственно, для гидратов цирконийхлорида предложены структуры или с оксомостиками или с оловянными мостиками, или структуры со сложными полиядерными ионами типа^{160, 161} $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$. Стремление к образованию гидратированными соединениями такого типа мостиковых групп с приобретением веществом более кислого характера проявляется в случае фосфатов оло-

ва¹⁶², акваполивольфраматов¹⁶³, боратов металлов и т. д. В таких предельных случаях вода связывается по конституционному типу и предлагаемый критерий оценки состояния воды не соблюдается.

В большинстве же гидратов состояние воды характеризуется большим или меньшим смещением ионов водорода в сторону аниона, причем величина этого смещения определяется как свойствами катиона и аниона, так и пространственными факторами. В связи с этим, предлагаемые в ряде работ, на основе колебательных спектров исправления формул гидратов (например, для тригидрата карбоната магния^{164, 165} в виде $Mg(OH)^+(HCO_3)^-\cdot 2H_2O$) следует, очевидно, понимать не как осуществление полной диссоциации молекулы воды, а как иллюстрацию того, что молекула воды настолько сильно взаимодействует с анионом, что становится возможным изменение его колебательных характеристик. В такой же мере это относится и к выводам Лендорми¹⁶⁶, что многие моногидраты сульфатов переходных элементов следует считать кислыми солями типа MH_2SO_5 .

Развитые выше тенденции об изменении состояния воды в кристаллогидратах при изменении гидратных чисел и характера окружения относятся прежде всего к системам, в которых вся вода или ее часть входит в состав координационного полиэдра металла. Поэтому существует небольшое число исключений, когда в низших гидратах вода менее сильно связана, чем в высших. Такая ситуация наблюдается у полугидрата сульфата кальция¹⁶⁷, в котором, по признаку неизменности структуры при дегидратации, воду следует считать цеолитно связанной. Для интерпретации спектров подобных гидратов далекой ИК-области предложена модель кристаллической структуры¹⁶⁸, по которой вода образует молекулярную решетку, кванзинезависимую от ионной решетки соли.

4. Дегидратация кристаллогидратов

Распространенность реакций дегидратации обусловила выполнение огромного числа работ, посвященных их изучению, однако до сих пор не существует достаточно обоснованного подхода в истолковании многих экспериментально установленных особенностей этих реакций как в кинетическом аспекте, так и в вопросах термической стабильности промежуточных гидратных форм, образующихся при разложении исходного гидрата. В известной мере это можно объяснить многообразием форм связывания воды в твердых неорганических гидратах, а также специфичностью поставленных задач и соответственно условий проведения эксперимента, что приводит к трудной сопоставимости результатов исследования даже одного и того же вещества.

В монографии Янга¹⁶⁹ и Гарнера¹⁷⁰ обсуждено большое число работ, посвященных изучению кинетических закономерностей реакций дегидратации. При этом во многих из них не уделялось должного внимания возможному влиянию на кинетические характеристики образования различных промежуточных гидратов. С другой стороны, операции выделения индивидуальных гидратированных фаз и определение их термодинамических функций требуют обязательного учета кинетических факторов в силу легкости осуществления в гидратах ложных равновесий. И лишь в немногих работах макрокинетические характеристики реакции связываются с особенностями энергетической и геометрической структуры воды в решетке гидрата.

В подавляющем большинстве случаев дегидратация идет ступенчато, причем число промежуточных фаз может быть весьма велико. Так, в случае гептагидрата сульфата магния в процессе дегидратации образу-

ется семь промежуточных гидратов^{171, 172}. Лишь в некоторых случаях, преимущественно когда вода не связана с металлом, она может удаляться из богатых водой гидратов в одну стадию. Основное количество промежуточных форм, как правило, образуется на конечных стадиях процесса, при этом часто возникают соединения с дробными гидратными числами, иногда не кратными исходному числу. Дробные гидратные числа изредка встречаются и у осажденных из раствора при обычных условиях гидратов¹⁷³, например $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, поэтому предположения, что такие соединения следует считать твердыми растворами безводной соли и соответствующего гидрата, по-видимому, недостаточно обоснованы. Количество и состав промежуточных гидратов очень сильно зависит от природы вещества и условий проведения реакции. Даже в случае изоморфных веществ они могут не совпадать, как, например, для сульфатов¹⁷⁴ и селенатов¹⁷⁵ алюминия или теллуритов рубидия и цезия¹⁷⁶. Измерение давления пара над водным оксалатом стронция показало, что в пределах гидратных чисел от 2,5 до 2 существует ряд нестехиометрических гидратов, в которых теплота дегидратации¹⁷⁷ возрастает от 12,7 для $n=2,5$ до 17,7 ккал/моль для $n=2$. Увеличение теплоты дегидратации с уменьшением гидратного числа является общим правилом для большинства гидратов. В такой же последовательности изменяется эффективная энергия активации реакции, причем во многих случаях она близка к теплоте процесса. Наблюдаемые иногда различия этих величин или их аномально большие значения (особенно для ΔH , рассчитанной из величины давления пара) связывают часто или с возможностью образования нестабильных промежуточных соединений или с повышенной энергией конечного продукта дегидратации. Значения этих величин также весьма сильно зависят от размера частиц исходных кристаллов. Так, реакция дегидратации крупнокристаллического гетита¹⁷⁸ эндотермична; атермична, если размеры частиц порядка 100 Å, и экзотермична для образцов с меньшими размерами частиц. Если же энергия активации и теплота реакции дегидратации найдены для монодисперсных частиц одного размера, то, как показал Энгберг¹⁷⁹, эти величины оказываются почти равными.

Очень сильное влияние на химизм реакций дегидратации оказывают условия проведения процесса и, прежде всего, давление и состав газовой фазы. Например, при изменении внешнего давления паров воды от 10 до 80 мм рт. ст., число стадий и состав промежуточных фаз при дегидратации оксалата стронция меняется трижды¹⁷⁷. Известны случаи как усложнения¹⁷⁴, так и упрощения^{180, 181} (в смысле числа стадий) процесса в вакууме и при атмосферном давлении. Значение равновесного давления пара над всевозможными в данной системе промежуточными гидратами как функции температуры не всегда позволяет предсказать последовательность стадий при данных конкретных условиях, поскольку в силу влияния кинетических факторов могут получаться в качестве основного продукта термодинамически неустойчивые соединения.

В известной мере функцией внешнего давления является также состояние дегидратированного продукта. С помощью комплексного термического и рентгенографического анализа показано¹⁸², что при диссоциации медного купороса при давлениях выше 15 мм рт. ст. потеря воды идет синхронно с изменением кристаллической структуры; с понижением давления скорость кристаллизации все больше отстает от скорости разложения, и в вакууме получается рентгеноаморфный продукт, кристаллизующийся при дальнейшем нагреве с выделением тепла. Образование рентгеноаморфного продукта при дегидратации в жестких условиях является довольно распространенным и не наблюдается лишь в веществах, решетка которых не меняется при удалении воды, например, в цеолитах,

или когда перестройка структуры идет очень быстро. Это, на наш взгляд,— одна из основных причин, препятствующих плодотворному применению для изучения реакций дегидратации термодинамических и кинетических методов, так как вызывает появление таких аномальных эффектов, как эффект Смита — Топли в макрокинетике¹⁷⁰ или отклонения от логарифмического хода зависимости давления пара от температуры при статических измерениях¹⁸³. Избыточная энергия разупорядоченной фазы для различных веществ колеблется в пределах 3—7 ккал/моль. При этом предполагается, что увеличение давления паров воды в газе понижает поверхностную энергию аморфной фазы за счет адсорбции и облегчает образование зародышей кристаллизации. Остаточная же вода промежуточных гидратов или «безводных» конечных продуктов стабилизирует разупорядоченное состояние. Об этом говорит, в частности, совпадение в ряде случаев^{184—186} температур удаления последних следов воды и начала кристаллизации продукта реакции. В конденсированных фосфатах концевые гидроксильные группы в количестве нескольких десятых процента удерживаются весьмаочно¹⁸⁷ и не удаляются полностью в течение месяца при 800°, препятствуя дальнейшей полимеризации фосфатов или превращению их в кольцевые.

Кроме того, на кинетические характеристики процессов дегидратации сильно влияет степень совершенства кристаллов, наличие на их поверхности макро- и микродефектов. Так, скорость распространения реакционной зоны по внешней поверхности и на свежем сколе монокристаллов различна¹⁸⁸.

Приведенный краткий перечень наиболее существенных особенностей процессов дегидратации показывает чувствительность этих реакций к самым разнообразным факторам, что затрудняет сравнение термической стойкости даже изотипных гидратов. По этим же причинам обсуждение вопросов прогнозирования направления реакции дегидратации на основе анализа состояния воды в исходном гидрате может привести к пессимистическим заключениям, особенно в отношении кинетических параметров процесса. Многочисленные данные показывают, что число стадий реакции очень редко совпадает с количеством сортов воды в исходном гидрате. Достаточно однозначно химизм процессов дегидратации может быть предсказан для гидратированных цеолитов и с несколько меньшей определенностью для гидратов, в которых вода не входит в координационную сферу катиона. При разложении же веществ типа аквакомплексов направление изменения структуры координационного полиэдра металла почти всегда неизвестно и, соответственно, возможный состав продукта дегидратации также остается неопределенным. Перестройка структуры при образовании промежуточного гидрата приводит также к изменению первоначального состояния воды, что, очевидно, ставит под сомнение правомочность используемой иногда оценки числа видов воды в гидрате по числу стадий реакции его дегидратации. В этих случаях физически совершенно идентичная вода удаляется ступенчато, причем это наблюдается и в системах с малыми гидратными числами¹⁸⁹. Кстати, это говорит в большей мере в пользу микрокристаллического строения разупорядоченных фаз — продуктов дегидратации, так как в противном случае трудно ожидать при обезвоживании образования устойчивых промежуточных гидратов определенного состава.

Однако комплексный подход к анализу состояния воды в гидратах позволяет объяснить большинство наблюдаемых особенностей реакций дегидратации, а в ряде случаев и предсказать их развитие. Это относится прежде всего к обезвоживанию гидратов с резко различными типами воды, например, многих гентагидратов, из которых, в первую очередь, уда-

ляется молекула воды, не входящая в координационную сферу металла^{180, 190}. В комплексном анионе дифосфаталюминия¹⁹¹ из 10 молекул воды 4 координированы металлом и 6 связаны с фосфатными группами, и в соответствии с этим на первой стадии дегидратации удаляется 6 молей воды.

Из многочисленных, хотя часто лишь качественных наблюдений, следует, что дегидратация идет обратимо лишь на ее начальных стадиях; удаление последних молекул воды, как правило, осуществляется с трудом и чаще всего является необратимым. Эту необратимость обычно связывают с кинетическими факторами, однако ряд данных позволяет считать, что во многих случаях она вызвана необратимыми изменениями самой соли, которые последняя претерпевает при обезвоживании исходного гидрата. Широко известны процессы гидролиза собственной кристаллизационной водой в различных галогенидных системах и в некоторых нитратах^{192–195}. Особенностью их является отсутствие четко выраженной специфичности реакционной способности кристаллизационной воды, так как при этих же температурах возможен гидролитический распад безводных солей под действием водяного пара. В соответствии с этим, степень протекания таких реакций зависит от давления паров воды и соответствующего галогеноводорода над дегидратирующимся веществом.

Однако во многих случаях глубокое обезвоживание сопровождается такими превращениями в веществе, которые не происходят или даже термодинамически невероятны в данных условиях при взаимодействии с водой безводного соединения. Далеко не всегда удается получить безводную соль стехиометрического состава путем дегидратации ее гидрата. Имеется качественная информация о разрушении сложного оксо-аниона при дегидратации карбонатов¹⁹⁶, селенитов^{197, 198}, некоторых сульфатов^{199–201}, оксалатов^{202, 203}, ацетатов²⁰⁴ металлов. Эти данные получены для веществ, в которых в результате разрушения аниона образуются летучие продукты, что позволяет установить наличие процесса наиболее простыми термогравиметрическими методами. Изучение состояния твердого продукта дегидратации позволяет считать такое явление гораздо более распространенным.

Буквально в течение последних пяти лет наши представления о дегидратации фосфатов коренным образом изменились. Использование для анализа твердой фазы методов ИК-спектроскопии^{116, 205, 206}, хроматографии^{207, 208}, ЯМР²⁰⁹, позволило установить, что при глубокой дегидратации как кислых, так и средних фосфатов происходят сильные изменения аниона с получением в твердой фазе смеси конденсированных фосфатов при сохранении постоянства брутто-состава продукта. Образование в конечном итоге кристаллических орто-, пиро- или метафосфатов при повышении температуры является следствием уже вторичных процессов взаимодействия окислов с высшими фосфатами.

Степень протекания процесса распада аниона может быть различной, но она, по крайней мере по многим данным, постоянна для данного вещества и почти не зависит от условий проведения реакции, в частности, от внешнего давления паров воды. Поэтому представления об обычном гидролизе, как в случае галогенидов металлов, к таким системам, очевидно, неприменимы.

Механизм дегидратации кристаллогидратов

Распространенные представления о развитии реакционной зоны и механизме реакций термической диссоциации не позволяют объяснить отмеченные особенности глубокой дегидратации твердых неорганических

кристаллогидратов. Они могут быть обсуждены с точки зрения рассмотренных в предыдущем разделе представлений об особом «преддиссоциационном» состоянии воды во многих низших гидратах. В соответствии с этим, первой стадией такого внутрикристаллического гидролиза должен быть переход водорода воды к аниону и образование, а возможно, и стабилизация кислых и основных групп в веществе при его нагревании. Действительно, на определенных стадиях дегидратации такие группы обнаружены, например, при обезвоживании сульфата магния²⁰⁰ или оксалата тория²⁰³. Экспериментальные данные о возможности реориентации и вращения молекул воды, о высокой подвижности протонов в твердом веществе и небольшая высота потенциального барьера при миграции протона по линии Н-связи делают такой переход весьма вероятным. Если дегидратируется гидрат однозамещенной соли, то по такому процессу могут образоваться значительные количества свободной кислоты в веществе²⁰⁸. Так, на отдельных этапах обезвоживания однозамещенных фосфатов кальция²⁰⁶ и стронция²⁰⁸ в дегидратированных продуктах обнаруживалось до 15% свободной фосфорной кислоты. Эти результаты позволяют предполагать, что образование линейных и циклических полифосфатов при дегидратации ортофосфатов является вторичным процессом.

Представления об энергетике гидратированных соединений привлечены Домбровским^{210–213} для качественного объяснения некоторых кинетических закономерностей реакций дегидратации. Ускорение реакции вводимыми протоно-донорными добавками и ее замедление протоно-акцепторными позволило предположить, что реакции дегидратации связаны с протонными, а не электронными переходами и обусловлены миграцией протонов в решетке и на поверхности кристалла. С процессами делокализации протонов связывается также обратимое уменьшение интенсивности фон с ростом температуры у ряда гидратов, при этом энергия активации перехода протона в зону проводимости оценена²¹⁴ в 2 ккал/моль. С повышением температуры возрастает как подвижность молекулы воды^{215, 216}, так и концентрация свободных протонов в решетке, что сопровождается ростом протонной проводимости при нагреве вещества ниже температуры его разложения²¹⁷.

Последующие стадии дегидратации приводят к выделению окислов металла и продуктов распада соответствующего аниона в газообразном или твердом состояниях; температуры такого распада аниона могут в ряде случаев лежать на сотни градусов ниже температуры разложения безводного вещества. При этом содержание избыточного окисла металла может достигать нескольких процентов, поэтому к использованию реакций дегидратации в препаративных целях, например для получения безводных веществ и определения их термодинамических функций, следует относиться с большой осторожностью, особенно, если учесть, что при дальнейшем нагреве окислы могут реагировать со средней солью с образованием основных соединений.

Если безводная соль не обладает достаточной термической устойчивостью, то разделить процессы глубокой дегидратации и диссоциации оказывается невозможным. Это связано прежде всего с лабильностью разупорядоченных продуктов дегидратации. Содержащие воду рентгеноаморфные образования характеризуются уже при комнатной температуре высокой подвижностью протонов²⁰⁹. Поэтому при нагревании, наряду с частичной дегидратацией, происходит довольно быстрая перестройка твердой фазы в новое квазистабильное состояние с большей термической стойкостью, нежели исходное. Если учесть, что остаточная вода стабилизирует рентгеноаморфное состояние, такой непрерывный ряд превра-

щений приводит к образованию температурной области дегидратации, которая может простираться до весьма высоких температур (700 — 800°) для термостойких соединений. Подтверждением такой схемы служит весьма быстрое уменьшение скорости обезвоживания на конечных стадиях дегидратации и зависимость степени дегидратации от температуры²¹⁸. При этом температурный коэффициент скорости реакции, как и следовало ожидать, соответствует температурному коэффициенту диффузии в твердом теле, что ставит под сомнение весьма распространенное объяснение такого хода процесса диффузионными затруднениями удаления газообразного продукта. Зависимость же давления пара от температуры имеет не логарифмический, а близкий к прямолинейному характер, что также не противоречит обсуждаемой схеме.

Что касается оценки относительной вероятности такого «внутрикристаллического» гидролиза соли, то она может основываться на сравнении степени влияния на воду катиона и аниона. Действительно, практически все известные нам случаи частичного разрушения или перестройки сложного кислородного аниона в процессе дегидратации относятся к веществам, содержащим анион с выраженным протон-акцепторными свойствами и сильно поляризующий электронно-акцепторный катион. Из веществ, в которых температурные области дегидратации и последующей диссоциации безводной соли разделяются достаточно четко, это прежде всего фосфаты, селениты, теллуриты переходных и легких металлов, образующих многозарядные катионы. Относительная степень такого разрушения аниона изменяется качественно в той же последовательности, что и степень искажения молекулы воды в гидрате. Например, при дегидратации трехзамещенного фосфата цинка²⁰⁶ образования полиформ практически не наблюдается, в то время как для аналогичных соединений кобальта, никеля и меди они фиксируются в значительных количествах.

Однако и для веществ, более слабо связывающих воду, возможностью осуществления подобных процессов не следует пренебрегать. Например, на скорость дегидратации тетрагидрата сульфата бериллия сильно влияет присутствие серной кислоты на поверхности кристалла, хотя разложение идет по стехиометрическому уравнению²¹⁹.

Привлечение представлений об изменении состояния воды под влиянием только катиона и аниона позволяет качественно объяснить природу экспериментально наблюдавшихся эффектов. Для количественных заключений такое приближение в ряде случаев недостаточно и возникает необходимость учета влияния на воду более слабых в энергетическом смысле взаимодействий. Для солей переходных металлов это могут быть взаимодействия ферромагнитного или антиферромагнитного типа между катионами, приводящие к некоторой перестройке электронной структуры акватополиэдра. Так, при дегидратации $\text{CuSeO}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ разрушается каждый шестой анион SeO_3^{2-} с выделением двуокиси селена в газовую фазу¹⁹⁷. Как следует из спектров ЭПР, в этом гидрате остается относительно изолированным каждый шестой ион меди²²⁰, остальные участвуют в обменных взаимодействиях антиферромагнитного типа, что подтверждено измерениями температурной зависимости магнитной восприимчивости. Участие ионов меди в обменных взаимодействиях приводит к перераспределению электронной плотности в сторону ослабления связи $\text{M}-\text{O}$ и, соответственно, к уменьшению энергии Н-связи, образуемой молекулами воды, координированными этими ионами. Поэтому связанная с изолированным ионом меди молекула воды оказывается более сильно деформированной, что и приводит к разрушению аниона при дегидратации по рассмотренному выше механизму. Разность в энергиях водородной связи образуе-

мой обоими типами воды составляет $\sim 1,2 \text{ ккал/моль}$ по данным ИК-спектроскопии, что хорошо согласуется с энергией магнитных взаимодействий в дву- и полиядерных комплексах меди с аномальными магнитными свойствами. Связь между эффективным магнитным моментом и частотой колебаний ν_{CuO} подтверждает²²¹ реальность влияния слабых взаимодействий на термическую диссоциацию веществ.

Рассмотренный материал позволяет сделать вывод, что многие особенности реакций термической дегидратации обусловлены состоянием воды в решетке неорганического гидрата. Относительная вероятность процессов разрушения сложного оксо-аниона может быть оценена, исходя из данных о степени искажения молекул воды под влиянием окружения. Глубина этого искажения определяется силой взаимодействия молекул воды с катионом и анионом и зависит от поляризующих и электроноакцепторных свойств катиона и протоно-акцепторных способностей аниона.

Механизм этих процессов может быть объяснен с помощью представлений о динамической природе водородной связи и частичной делокализации протонов при нагревании гидрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Вернадский, История минералов земной коры, т. 2, История природных вод, Л., 1933, ч. I.
2. А. В. Лыков, Теория сушки, «Энергия», М., 1968, стр. 25.
3. N. S. Chickering, R. P. Singh, T. S. B. Narasagara, Indian J. Chem., 7, 706 (1969).
4. M. Naglelin, J. Therm. Analysis, 1, 137 (1969).
5. А. Г. Елисур, Зав. лаб., 12, 794 (1946).
6. N. S. Chickering, T. S. B. Narasagara, Current sci. (India), 37, 12 (1967).
7. D. Barthowenf, R. Devaux, Y. Trambouze, M. Prette, C. r., C264, 188 (1967).
8. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, С. П. Жданов, Н. А. Митропольский, Изв. АН СССР, Неорган. матер., 5, 594 (1969).
9. Р. Эванс. Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, М., 1948, стр. 265.
10. G. Bliznakov, J. Bakardjiev, M. Majdraganova, J. Catalysis, 15, 135 (1969).
11. F. Franks, Chem. and Ind., 1968, 560.
12. В. Курбатов, ЖХХ, 20, 1333 (1950).
13. H. Yanagida, G. Yamaguchi, J. Kubota, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2194 (1965).
14. А. Г. Брехунец, В. В. Манк, Ф. Д. Овчаренко и др., ДАН, 192, 568 (1970).
15. Е. З. Голосман, В. И. Якерсон, Л. М. Ильчева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 844.
16. М. Н. Амброжий, Л. М. Дворникова, Ж. неорг. химии, 8, 1345 (1963).
17. T. G. Kegg, J. Phys. Chem., 71, 4155 (1967).
18. С. П. Габуда, Сб. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, под ред. М. М. Дубинина, М.—Л., 1965, стр. 68.
19. N. A. Armstrong, R. V. Griffiths, Powder Technol., 1, 374 (1968).
20. З. М. Бабешкина, Л. И. Мартыненко, Ж. неорг. химии, 11, 1963 (1966).
21. В. М. Довженко, В. П. Стасевич, И. Г. Суглобова, Д. Н. Суглобов, Радиохимия, 10, 6 (1968).
22. Г. В. Юхневич, Усп. химии, 32, 1397 (1963).
23. Н. В. Шишкян, Е. А. Крогиус, Ж. неорг. химии, 1, 1252 (1956).
24. Н. В. Шишкян, ЖХХ, 21, 456 (1951).
25. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966.
26. G. A. Jeffrey, K. K. McMullan, Prog. Inorgan. Chem., vol. 8, New York—London—Sydney, 1967, стр. 43.
27. Б. В. Дерягин, И. Г. Ершова, В. В. Железный, И. В. Чураев, ДАН, 172, 1121 (1967).
28. M. Sinclair, Ind. Res., 11, 9, 60 (1960).
29. R. R. Stromberg, Croat. Chem. Acta, 42, 382 (1970).
30. K. S. Chua, Nature, 227, 834 (1970).
31. Н. И. Гальперин, Г. В. Чеботьевич, ЖПХ, 44, 420 (1971).
32. G. Will, Angew. Chem., 81, 307 (1969).

33. J. A. Kanters, J. Kroop, *Nature*, **222**, 370 (1960).
 34. W. H. Baum, *Acta crystallogr.*, **17**, 863 (1964).
 35. T. Pobeguin, C. r., **248**, 3585 (1959).
 36. C. Rocchiccioli, *Chim. analyt.*, **46**, 452 (1964).
 37. G. Bini, *Rev. chim. mineral.*, **5**, 899 (1968).
 38. Дж. Пиментел, О. Мак - Клеллан, Водородная связь, «Мир», М., 1964.
 39. Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, **57**, 205 (1955).
 40. Н. Ratajczak, W. J. Orville-Ihales, *J. Molec. Struct.*, **1**, 499 (1968).
 41. A. S. N. Murthy, C. H. R. Rao, *Appl. Spectrosc. Revs.*, **21**, 69 (1968).
 42. R. Blinc, D. Hadzi, *Magnet. Resonance a. Relaxat.*, Amsterdam, 1967, стр. 526.
 43. Г. В. Юхневич, Усп. химии, **32**, 1397 (1963).
 44. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, под ред. В. М. Вдовенко, «Химия», М.—Л., 1964.
 45. Современная химия комплексных соединений, под ред. Дж. Льюиса, Р. Уилкинса, ИЛ, М., 1963, стр. 280 сл.
 46. E. Schwarzmüller, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **317**, 176 (1962).
 47. K. D. Schubert, *Ztschr. Chem.*, **7**, 320 (1967).
 48. L. J. Bellamy, R. J. Pace, *Spectrochim. acta*, **25A**, 319 (1969).
 49. L. J. Bellamy, A. J. Owen, Там же, **25A**, 329 (1969).
 50. R. Blinc, D. Hodžík, A. Novák, *Ztschr. Electrochem.*, **64**, 567 (1960).
 51. Г. В. Юхневич, А. В. Каракин, ДАН, **156**, 681 (1964).
 52. Р. Драго, Физические методы в неорганической химии, «Мир», М., 1967, стр. 252.
 53. А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, ЖПС, **11**, 828 (1969).
 54. R. West, R. H. Vane, *J. Phys. Chem.*, **64**, 822 (1960).
 55. Г. В. Юхневич, Сб. Связанная вода в дисперсных системах, МГУ, М., 1970, стр. 11.
 56. M. Fourrier, J. Roriere, C. r., **C270**, 729 (1970).
 57. Н. Д. Соколов, Оптика и спектроск., **17**, 455 (1964).
 58. Y. Sartori, C. Furlani, *Ztschr. Phys. Chem.*, **15**, 336 (1958).
 59. С. Н. Андреев, Т. Г. Баличева, ДАН, **148**, 86 (1963).
 60. С. Н. Андреев, С. А. Шукарев, Т. Г. Баличева, Ж. структ. химии, **1**, 183 (1960).
 61. С. Н. Андреев, Т. Г. Баличева, Сб. Водородная связь «Наука», М., 1964, стр. 144.
 62. V. Ananthanagayapan, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3844 (1970).
 63. P. Diem, K. H. Hellwege, *Phys. kondens. Mater.*, **7**, 52 (1968).
 64. В. А. Сипачев, А. И. Григорьев, Ж. структ. химии, **10**, 820 (1969).
 65. J. J. Rusch, *Inorgan. Chem.*, **6**, 346 (1967).
 66. K. J. Jakobsen, Y. Mikawa, J. W. Brach, *Spectrochim. acta*, **25A**, 839 (1969).
 67. D. Hadzi, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1445 (1961).
 68. H. Bonin, K. H. Prask, B. D. Jengar, *J. Catalysis*, **9**, 309 (1967).
 69. R. S. Katigar, N. Krishnamur, *Indian J. Pure a. Appl. Phys.*, **7**, 95 (1969).
 70. J. W. Brach, R. J. Jakobsen, *Spectrochim. acta*, **A24**, 203 (1968).
 71. V. Ananthanagayapan, A. Danti, *J. chim.-phys. et phys-chim. biol.*, **67**, 1213 (1970).
 72. Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., 1969.
 73. А. В. Каракин, Г. А. Муралова, Л. Я. Годишникова, Сб. Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», М., 1971, стр. 267.
 74. A. C. Pavia, R. A. Giguet, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3551 (1970).
 75. R. A. Fifer, J. Schiffer, Там же, **50**, 21 (1969).
 76. G. Handel, B. Schnabel, *Naturwiss.*, **54**, 69 (1967).
 77. В. Н. Макатун, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, С. С. Гусев, ЖПС, **12**, 497 (1970).
 78. J. Gamo, *Bull. chem. Soc. Japan*, **34**, 1430 (1961).
 79. K. Heide, *Ber. Dtsch. Ges. Geol. Wiss.*, **B14**, 97 (1969).
 80. A. Engberg, *Acta chem. Scand.*, **24**, 3510 (1970).
 81. L. W. Reeves, *Progr. Nucl. Magnet. Resonance Spectrosc.* Oxford, vol. 4, 1969, стр. 193.
 82. S. V. Murthy, *J. Scient. a. Industr. Res.*, **28**, 426 (1969).
 83. E. R. Lippincott, A. S. Rao, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3006 (1964).
 84. В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, Усп. химии, **39**, 1856 (1970).
 85. J. J. Frati, R. Touillaux, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1236 (1969).
 86. И. В. Гринченко, С. И. Габуда, Ж. структ. химии, **12**, 34 (1971).
 87. T. Kato, R. Abe, *J. Phys. Soc Japan*, **26**, 1552 (1969).
 88. J. S. M. Saruma, *J. Chem. Phys.*, **52**, 377 (1970).
 89. G. Soda, T. Chiba, Там же, **50**, 439 (1969).
 90. Ю. Е. Пинчуков, Ж. структ. химии, **11**, 415 (1970).
 91. Б. Л. Афанасьев, В. И. Квливидзе, Г. Г. Маленков, ДАН, **183**, 360 (1968).

92. Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, Изд. МГУ, М., 1960.
93. Дж. Бернал, Усп. химии, **25**, 643 (1956).
94. С. И. Дракин, Ж. структ. химии, **4**, 514 (1963).
95. Н. В. Шишкин, Уч. зап. Сарат. ун-та, вып. хим., **24**, 21 (1949).
96. J. J. Rusch, J. R. Feggago, A. Walker, Inorgan. Chem., **6**, 346 (1967).
97. J. Gamo, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 764 (1961).
98. С. Н. Андреев, С. А. Шукарев, Т. Г. Баличева, Ж. структ. химии, **1**, 183 (1960).
99. W. H. Baier, Acta crystallogr., **17**, 1361 (1964).
100. P. Diem, Phys. Kondens. Mater., **7**, 76 (1968).
101. J. M. Janik, G. Pytasz, T. Stanek, Acta Phys. Polon., **35**, 997 (1969).
102. J. Gamo, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 760 (1961).
103. А. В. Каракин, Г. А. Мурадова, ЖФХ, **42**, 2735 (1968).
104. R. Weiss, J. P. Wendling, D. Grandjean, Acta crystallogr., **20**, 563 (1966).
105. P. Gallerot, Bull. Soc. chim. France, **1968**, 882.
106. J. Berthold, A. Weiss, Naturforsch., **22a**, 1440 (1967).
107. A. Weiss, J. Berthold, Там же, **22a**, 1443 (1967).
108. W. H. Baier, Acta crystallogr., **17**, 863 (1964).
109. H. D. Lutz, Spectrochim. acta, **A24**, 2107 (1968).
110. J. Gara, Acta chem. Scand., **22**, 1710 (1968).
111. B. Каменаг, Acta crystallogr., **B25**, 800 (1969).
112. J. Gamo, С. г., **252**, 2402 (1961).
113. L. Got, M. Tiesi, M. Maugis, Там же, **C267**, 1407 (1968).
114. В. Е. Зайцев, Б. Н. Иванов-Эмин и др., Ж. неорг. химии, **14**, 1835 (1969).
115. Г. М. Якунина, С. З. Харцева, В. В. Серебрянников, Там же, **14**, 2922 (1969).
116. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, С. С. Гусев, ЖФХ, **44**, 64 (1970).
117. Э. Штегер, Иенское обозрение, 1969, № 1, стр. 12.
118. G. Zundel, A. Murr, Electrochim. acta, **12**, 1147 (1967).
119. J. L. Caldown, Canad. J. Chem., **38**, 772 (1960).
120. А. В. Каракин, А. В. Петров, Прикладная спектроскопия. Мат. XVI совещ., М., т. 2, 1969, стр. 14.
121. R. P. J. Caopuey, G. R. Hall, Austral. J. Chem., **22**, 337 (1969).
122. R. Chidambaram, S. K. Sikka, Chem. Phys. Letters, **2**, 162 (1968).
123. K. Mogokuma, L. Pedersen, J. Chem. Phys., **48**, 3275 (1968).
124. Y. Kuroda, M. Kubo, Spectrochim. acta, **A23**, 2779 (1967).
125. E. J. Baran, P. J. Autonino, An. Asoc. quim. Argent., **56**, 11 (1968).
126. G. Zundel, A. Murr, Ztschr. Phys. Chem. (BRD), **54**, 59 (1967).
127. G. Zundel, A. Murr, Там же, **54**, 49 (1967).
128. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, «Мир», М., 1972, стр. 137.
129. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, Helv. chim. acta, **31**, 439 (1948).
130. В. И. Семишин, Ж. неорг. химии, **8**, 130 (1963).
131. J. B. Batter, E. R. Lippincott, J. Mikawa, R. J. Jakobsen, J. Chem. Phys., **52**, 3731 (1970).
132. L. Pedersen, Chem. Phys. Letters, **4**, 280 (1969).
133. E. R. Lippincott, R. R. Stromberg и др., Science, **164**, 1482 (1969).
134. N. A. Curry, W. A. Denke, D. W. Jones, Bull. soc. chim. France, **1968**, 1748.
135. J. Lindegerem, J. Willepin, A. Novak, Chem. Phys. Letters, **3**, 84 (1969).
136. J. Larsen, J. Nahringbauer, Acta crystallogr., **B24**, 666 (1968).
137. E. Schwarzmann, L. Lange, Naturforsch., **23b**, 874 (1968).
138. J. Brichmann, H. Zimmermann, J. Chem. Phys., **50**, 1608 (1969).
139. P. Tarte, M. Th. Paques-Ledent, Bull. soc. chim. France, Num. Spec., **1968**, 1750.
140. M. Th. Paques-Ledent, P. Tarte, Spectrochim. acta, **25A**, 1115 (1969).
141. D. Mootz, J. Goldmann, H. Wunderlich, Angew. Chem., **89**, 116 (1969).
142. D. Mootz, J. Goldmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem., **368**, 231 (1969).
143. Н. В. Шишкин, Е. А. Крогиус, В. Т. Фиников, Ж. неорг. химии, **3**, 2075 (1958).
144. J. Fraissard, P. Remy, С. г., **269**, 1366 (1969).
145. D. W. Kydon, M. Pintar, H. E. Petach, J. Chem. Phys., **48**, 5348 (1968).
146. G. Zundel, H. Metzger, Ztschr. Phys. Chem. (BKD), **58**, 225 (1968).
147. J. Williams, S. W. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **91**, 776 (1969).
148. J. Olovsson, J. Chem. Phys., **49**, 1063 (1968).
149. З. А. Гранкина, Л. К. Чучалин, Б. И. Пещевицкий, И. А. Кузин, С. Н. Храпенко, ЖФХ, **43**, 2442 (1969).
150. J. O. Lungren, I. Olovsson, J. Chem. Phys., **49**, 1068 (1968).
151. A. R. Anway, Там же, **50**, 2012 (1969).

152. M. De Paz, J. J. Leventhal, L. Friedman, Там же, **51**, 3748 (1969).
 153. A. Good, D. A. Durben, P. Kebarle, Там же, **52**, 222 (1970).
 154. N. Salai, Acta chem. Scand., **23**, 1534 (1969).
 155. P. Kebarle, J. K. Searles, A. Zolla, J. Scharborough, M. Arshadi, Adv. Mass Spectrometry, vol. 4, London, 1968, стр. 621.
 156. M. De Paz, S. Ehrenson, L. Friedman, J. Chem. Phys., **52**, 3362 (1970).
 157. М. И. Шахаронов, ДАН, **149**, 374 (1964).
 158. М. И. Шахаронов, ЖФХ, **38**, 252 (1964).
 159. Б. Н. Маслов, Ю. А. Зотов, Усп. химии, **37**, 734 (1968).
 160. А. Н. Ермаков, А. В. Калякин и др., Ж. неорг. химии, **13**, 2985 (1968).
 161. B. Beden, J. Guillaumet, C. r., **C270**, 914 (1970).
 162. W. Yellin, W. A. Gilley, Spectrochim. acta, **25A**, 879 (1969).
 163. V. J. Spicun, H. J. Lunk, Ztschr. anorg. allg. chem., **370**, 191 (1969).
 164. F. Halla, Z. Hainski, Monatsheft. Chem., **96**, 75 (1965).
 165. А. М. Попизовский, А. И. Болдырев, Р. И. Арав, Ж. неорг. химии, **13**, 2922 (1968).
 166. N. M. Lendormy, Chim. Analyt., **44**, 255 (1962).
 167. J.-J. Gardet, B. Guilhot, M. Soustelle, Bull. Soc. chim. France, **1970**, 3377.
 168. F. Gréhat, B. Wulcke, A. Nadini, C. r., **267**, B778 (1968).
 169. Д. Янг, Кинетика разложения твердых веществ, «Мир», М., 1969.
 170. Химия твердого состояния, под ред. В. Гарнера, ИЛ, М., 1961.
 171. Л. Г. Берг, К. П. Прибылов, Ж. неорг. химии, **10**, 1419 (1965).
 172. M. Lallement, G. Watelle-Morion, C. r., **C264**, 2030 (1967).
 173. С. М. Архипов, Т. В. Ревзина, Н. И. Кашина, Ж. неорг. химии, **14**, 2941 (1969).
 174. B. Rosso, R. Perret, C. r., **C268**, 487 (1969).
 (1969).
 175. S. Bretsznajder, Z. Rojkowski, Bull. Acad. Polon. Sci. chim., **17**, 139 (1969).
 176. J. Dobrowolski, Roczn. chem., **40**, 1813 (1966).
 177. N. Gerard, G. Watelle-Morion, Bull. soc. chim. France, **1969**, 58.
 178. A. Ferrier, Rev. chim. miner., **3**, 587 (1966).
 179. A. Engberg, Acta chem. Scand., **23**, 557 (1969).
 180. Л. Г. Берг, К. П. Прибылов, Изв. вузов. хим. и хим. техн., **9**, 6 (1966).
 181. M. C. Ball, L. S. Norgood, J. Chem. Soc., A, **1969**, 1633.
 182. M. Lallement, G. Watelle-Morion, C. r., **C267**, 1775 (1968).
 183. Г. И. Новиков, Л. А. Маринова, В. Н. Яглов, ЖФХ, **45**, 479 (1971).
 184. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко, ДАН, **184**, 391 (1969).
 185. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, ДАН БССР, **13**, 607 (1969).
 186. J.-M. Bregeault, G. Rennetier, Bull. Soc. chim. France, **1969**, 1061.
 187. Н. К. Воскресенская, И. Д. Соколова, Усп. химии, **38**, 1894 (1969).
 188. Ю. Н. Савинцев, В. В. Болдырев, Кинетика и катализ, **10**, 538 (1969).
 189. Л. И. Мартыненко, Н. И. Печурова и др., Ж. неорг. химии, **14**, 3005 (1969).
 190. G. Rennetier, Bull. Soc. chim. France, **1964**, 3141.
 191. G. Kühl, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 1043 (1969).
 192. Е. И. Савинкова, Докт. диссерт., Свердловск, УПИ, 1969.
 193. E. Becker, C. r., **C268**, 330 (1969).
 194. А. И. Пуртов, И. И. Калиниченко, Тр. Уральск. политехн. ин-та, сб. 190, 1970, стр. 59.
 195. D. Louer, M. Gaudin-Louer, D. Weigel, C. r., **C266**, 59 (1968).
 196. Е. А. Продан. Кандид. диссерт., БГУ, Минск, 1963.
 197. В. Н. Макатун, В. В. Печковский, В. М. Горяев, Сб. Общая и прикладная химия, Минск, 1970, вып. 2, стр. 184.
 198. K. Sathianandan, D. McCough, J. S. Margrave, Spectrochim. acta, **20**, 957 (1964).
 199. B. Logant, Ztschr. analyt. Chem., **219**, 256 (1966).
 200. J. S. Choudhury, Trans. Metallurg. Soc. AJME, **230**, 1419 (1964).
 201. Н. М. Сафиуллин, Э. Б. Гитис, Н. М. Напасенко, ЖХХ, **42**, 1956 (1969).
 202. L. L. Walter, J. Perrottey, Bull. Soc. chim. France, **1969**, 3959.
 203. Ю. Я. Харитонов, А. К. Молодкин, Т. А. Балакаева, Ж. неорг. химии, **14**, 339 (1969).
 204. J.-L. Dogemietz, Bull. Soc. chim. France, **1969**, 1508.
 205. Е. Д. Дзюба, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, Ж. прикл. спектроск., **12**, 886 (1970).
 206. Л. Н. Щегров, Докт. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
 207. M. Kato, S. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 84 (1970).
 208. Л. Н. Щегров, ДАН, **196**, 891 (1971).

209. А. Г. Брехунец, В. В. Манк, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, ДАН БССР, **13**, 1005 (1969).
210. Н. М. Домбровский, Кинетика и катализ, **9**, 250 (1968).
211. Н. М. Домбровский, Р. Н. Домбровская, Изв. вузов, Хим. и хим. технол., **11**, 748 (1968).
212. Н. М. Домбровский, Р. Н. Домбровская, Ж. неорг. химии, **15**, 3191 (1970).
213. Н. М. Домбровский, Р. Н. Домбровская, Там же, **14**, 48 (1969).
214. J. J. Frépiat, P. G. Rouxhet, H. Jacobs, A. Jelli, Bull. Groupe franc. augitales, **19**, 87 (1967).
215. B. Oviko, J. W. McGrath, J. Chem. Phys., **52**, 1560 (1970).
216. B. Pedersen, W. G. Clark, Там же, **53**, 1024 (1970).
217. R. Blinc, V. Dimic и др., Там же, **49**, 4996 (1968).
218. Ю. Г. Зонов, Кандид. диссерт, АН БССР, Минск, 1971.
219. G. Rappetegi и др., Bull. soc. chim. France, **1967**, 3070.
220. В. Н. Макатун, Кандид. диссерт, АН БССР, Минск, 1970.
221. G. Schmauss, H. P. Fritz, Naturforsch., **24b**, 279 (1969).

Белорусский технологический ин-т
им. С. М. Кирова,
Каф. технологии неорганических веществ,
Минск