

УДК 544.35:546.16:546.31/546.40

В. Ф. Зинченко

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
Национальной Академии Наук Украины,
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net

**ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ,
РАСТВОРИМОСТИ И СПОСОБНОСТИ
К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Рассмотрено влияние различных факторов на растворимость в воде фторидов щелочных и щелочноземельных металлов состава MF (M– Li÷Cs) и M²⁺F₂ (M– Be ÷ Ba). Установлена определяющая роль фактора основности, а также величин, связанных с энергией кристаллической решетки (температура кипения и энтальпии испарения) соли в ее растворимости. Показано, что минимальная растворимость (LiF, CaF₂) достигается при значении фактора основности, несколько меньшем 1. Прогнозируется возможность образования сложных фторидов металлов и изменения их растворимости по сравнению с исходными компонентами.

Ключевые слова: фториды щелочных и щелочноземельных металлов, растворимость, кислотность-основность, сложные фториды.

Введение

Вопросы растворимости веществ в различных растворителях, включая воду, рассматриваются уже на протяжении длительного времени. Особое место в ряду веществ занимают галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, многие из которых находят широкое использование в качестве сред для выращивания кристаллов [1], оптических материалов [2] и в других областях науки и техники. В этом плане важным являются вопросы их гигроскопичности и растворимости, поскольку указанные факторы предопределяют возможность (либо невозможность) их практического использования. С вопросом растворимости связаны такие параметры веществ, как температуры плавления и кипения, являющиеся производными от энергии кристаллических решеток.

Действительно, как общеизвестно, процесс растворения состоит из стадий разрушения кристаллической решетки, сольватации (гидратации) ионов и их последующим распределением в объеме растворителя. Общий энергетический баланс, а значит и растворимость вещества, определяется в основном, соотношением энергий кристаллических решеток и процессов гидратации.

Обоснование концепции и прогнозирование растворимости

В соответствии с выдвинутой нами ранее [2-4] концепцией электростатической кислотности-основности неорганических соединений ионной природы (галогениды, оксиды, гидроксиды, нитраты и других щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов), соединение с оптимальным соотношением (примерным

паритетом) кислотных и основных параметров должно обладать наименьшей гигроскопичностью и растворимостью в воде. Такие соединения, имеющие все признаки «амфотерности», обладают наибольшими (при прочих равных либо близких условиях) значениями энергии кристаллической решетки и, видимо, наименьшей способностью к гидратации. В качестве объединенного параметра основности (O_{M-X}) связи металл-неметалл предложено соотношение, учитывающее зарядово-размерные параметры аниона и катиона:

$$O_{M-X} = \frac{|z_a| r_k^2}{|z_k| r_a^2}, \quad (1)$$

где z_a , z_k , r_a , r_k – соответственно, формальные заряды и кристаллохимические радиусы (с учетом координационного числа) аниона и катиона. Как наиболее адекватно отражающие реальное распределение электронных плотностей в решетке за основу взяты ионные радиусы по Шеннону [5].

В качестве параметра, качественно отражающего энергии кристаллических решеток солей, взяты значения их температур кипения и энтальпии испарения [6,7]. Растворимость солей по данным [6] пересчитана, для большей объективности, в молярные проценты (что позволяет учесть существенные различия в их молярных массах) с помощью соотношения:

$$s_x, \% \text{ мол.} = \frac{s_m / M_i \cdot 100}{5,556 + s_m / M_i}, \quad (2)$$

где 5,556 – число моль в 100 г воды, s_m – массовая растворимость (г/100г H_2O), M_i – молярная масса соли, г/моль.

Следует отметить, что в случае хорошо растворимых солей с большой молярной массой, масса растворенной соли заметно превышает массу растворителя.

Результаты и их обсуждение

Табличные значения температур кипения, энтальпии испарения, а также расчетные значения O и s_x приведены в табл.1 для фторидов всех щелочных (кроме Fr) и щелочноземельных металлов (Mg ÷ Ba, кроме Ra), а также для сопоставления – фторида бериллия (металла той же группы, не относящегося по сути к щелочноземельным). Удобство для сопоставления свойств указанных соединений заключается в том, что фториды щелочных металлов кристаллизуются в одинаковой кубической структуре галита (NaCl) с координационными числами фтора и неметалла, равными 6. В то же время, фториды щелочноземельных металлов, кроме MgF_2 (и BeF_2) тетрагональной сингонии, кристаллизуются в кубической структуре типа флюорита (CaF_2) с координационным числом металла, равным 8, и фтора, равным 4.

Как следует из табл.1, в ряду фторидов щелочных металлов от LiF к CsF наблюдается ожидаемое возрастание основности связей M–F и симбатное возрастание растворимости. Это обусловлено усилением взаимодействия фторидов металлов с водой с образованием все более прочных кристаллогидратов типа $MF \cdot nH_2O$ [8]. Повышению растворимости способствует уменьшение энергии кристаллических

решеток соединений в указанном ряду, о чем можно судить по уменьшению температур кипения и энтальпий испарения.

Тот факт, что наименее растворимым является LiF, т.е. соединение с преобладанием кислотных свойств ($O_{Li-F} < 1$), можно объяснить аналогичным соотношением кислотно-основных свойств растворителя (воды). Действительно, из общих соображений понятно, что протон H^+ (точнее, катион гидроксония H_3O^+) как составная частица молекулы воды должен обладать более выраженными кислотными свойствами, чем гидроксид-анион OH^- (другая составляющая частица) – основными. Подтверждением этому может служить тот факт, что энергия взаимодействия воды со щелочными оксидами (Na_2O , K_2O и др.) значительно (в 2-3 раза) выше по сравнению с таковой для взаимодействия с кислотными оксидами (SO_3 , N_2O_5). То же можно сказать о соотношении абсолютных значений энтальпий растворения в воде кислот и щелочей [5,6]. Это обусловлено, по мнению авторов [9], асимметрией положения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов диполя молекулы воды.

Таблица 1
Основность, энергетические параметры и растворимость в воде при 20-25°C фторидов щелочных и щелочноземельных металлов

Свойство	Формула фторида металла				
	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
Основность связей (O_{M-F})	0,57	0,95	1,63	1,95	2,31
	1700	1700	1500	1410	1250
Температура кипения ($T_{кип.}$), °C	284	283	243	216	196
	$9 \cdot 10^{-2}$	1,86	22,8	34,0	40,5
Энтальпия испарения ($\Delta H_{исп.}$), кДж/моль	BeF₂	MgF₂	CaF₂	SrF₂	BaF₂
	0,06	0,39	0,57	0,72	0,89
Растворимость (s_x), % мол.	1160	2270	2530	2460	2250
	240	394	448	449	391
	~36	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Указанные выше обстоятельства особенно ярко проявляются в ряду фторидов типа MF_2 ($M - Be \div Ba$). В силу значительно большей энергии кристаллических решеток фторидов щелочноземельных металлов по сравнению с фторидами щелочных металлов (о чем можно судить по резкому росту их температур кипения и энтальпий испарения (табл.1)), их растворимость в воде значительно ниже даже по сравнению с LiF.

С этим согласуется в целом более низкая основность фторидов щелочноземельных металлов. Однако, в отличие от фторидов типа MF, у фторидов типа MF_2 наблюдается экстремально низкое значение растворимости для середины ряда при $M = Ca$; при этом основность CaF_2 практически полностью совпадает с таковой для LiF. При увеличении основности в ряду $CaF_2 - SrF_2 - BaF_2$ растворимость

существенно возрастает, особенно для BaF_2 , чему способствует значительное уменьшение энергии кристаллической решетки последнего (что следует из снижения температуры кипения и энтальпии испарения). Аналогичная картина наблюдается и при уменьшении основности в ряду $\text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{BeF}_2$, причем резкое ее падение для BeF_2 приводит к кардинальному увеличению его растворимости. Этому способствует также резкое уменьшение энергии кристаллической решетки по сравнению с фторидами не только всех щелочноземельных, но и ряда щелочных металлов.

Основываясь на концепции кислотности-основности индивидуальных фторидов, можно провести прогнозирование способности их к взаимодействию между собой. Так, можно предположить, что все фториды типа MF и большинство фторидов типа MF_2 должны взаимодействовать с BeF_2 с образованием весьма прочных сложнофторидных соединений, причем прочность и число этих соединений с возрастанием разности основностей простых фторидов должны возрастать. Это действительно имеет место (табл.2). В меньшей степени проявляет такую способность MgF_2 , обладающий заметно более высокой основностью. Среди сложных фторидов щелочных металлов следует отметить лишь соединения на основе LiF – соединения с наименьшей основностью.

Очевидно, образование соединения сложного состава должно сопровождаться выравниванием кислотно-основных свойств связей M–F.

Таблица 2

Сложные фториды щелочных и щелочноземельных металлов [10,11]

№№ п/п	Тип Система / разность основностей связей M–F Формула соединения		
	MF-M'F / ΔO	MF-M'F ₂ / ΔO	MF ₂ -M'F ₂ / ΔO
1.	LiF-KF / 1,06 KLiF ₂ , P	LiF-BeF ₂ / 0,51 Li ₂ BeF ₄ , D	BeF ₂ -CaF ₂ / 0,51 CaBeF ₄ , P
2.	LiF-RbF / 1,38 RbLiF ₂ , D	LiF-BaF ₂ / 0,42 BaLiF ₃ , P	BeF ₂ -SrF ₂ / 0,66 SrBeF ₄ , D
3.	LiF-CsF / 1,74 CsLiF ₂ , D	NaF-BeF ₂ / 0,89 NaBeF ₃ , D ₁ ; Na ₂ BeF ₄ , D ₂	BeF ₂ -BaF ₂ / 0,83 BaBeF ₄ , D
4.		NaF-MgF ₂ / 0,56 NaMgF ₃ , D	MgF ₂ -SrF ₂ / 0,33 SrMgF ₄ , S; SrMg ₂ F ₆ , S
5.		KF-BeF ₂ / 1,58 KBeF ₃ , D ₁ ; K ₂ BeF ₄ , D ₂ ; K ₃ BeF ₅ , P	MgF ₂ -BaF ₂ / 0,50 Ba ₂ MgF ₆ , P; BaMgF ₆ , P; BaMg ₂ F ₆ , P
6.		KF-MgF ₂ / 1,24 KMgF ₃ , D; K ₂ MgF ₄ , P	
7.		KF-CaF ₂ / 1,06 KCaF ₃ , D	
8.		CsF-MgF ₂ / 1,92 CsMgF ₃ , D ₁ ; Cs ₂ MgF ₄ , D ₂	

Примечание: D – дистектика (конгруэнтно плавящееся соединение); P – перитектика (инконгруэнтно плавящееся соединение); S – твердофазное превращение

Этим можно воспользоваться для прогнозирования и регулирования характеристик вещества, в частности, его растворимости. Так, при взаимодействии BaF_2 и MgF_2 , обладающих повышенной (по сравнению с CaF_2) растворимостью, можно ожидать выравнивания основности их связей до 0,64; это должно привести к значительному уменьшению растворимости сложного фторида BaMgF_4 до значений, промежуточных между таковыми для CaF_2 и SrF_2 , т.е. $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ % мол. (точнее, $7,9 \cdot 10^{-4}$ % мол. как средняя геометрическая величина из соответствующих значений для CaF_2 и SrF_2). Экспериментально установленная величина растворимости BaMgF_4 (в пересчете на формульную единицу $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{F}_2$) составляет $9,5 \cdot 10^{-4}$ % мол., что весьма близко к оценочному значению и заметно ниже, чем для каждого из компонентов соединения, т.е. MgF_2 и BaF_2 . Несколько большее (по сравнению с расчетом) экспериментальное значение растворимости, возможно, обусловлено более низкими значениями энергий кристаллических решеток MgF_2 и BaF_2 по сравнению с CaF_2 (и SrF_2). Это открывает возможности практического применения указанного сложного фторида как перспективного материала для интерференционной оптики [12], обладающего повышенными эксплуатационными параметрами, в частности, климатической стойкостью и механической прочностью. В этом плане можно также прогнозировать возможность получения сложного фторида SrMgF_4 , растворимость которого должна составлять, если об этом судить по выравненной основности ($\sim 0,56$), минимальную величину, практически совпадающую с таковой для CaF_2 . Представляет также интерес сложный фторид состава K_2BeF_4 , компоненты которого обладают весьма высокой растворимостью (табл.1). Поскольку выравненная основность связей $\text{M}-\text{F}$ в соединении K_2BeF_4 составляет 0,84, его растворимость должна быть промежуточной между соответствующими величинами для NaF и LiF , т.е. около 0,4 % мол. Табличное значение [6] составляет (в пересчете на s_x) 0,22 % мол., что по порядку величины весьма близко к оценочному значению. Аналогичным образом можно прогнозировать резкое уменьшение растворимости сложного фторида состава NaMgF_3 до величин, близких к таковым для CaF_2 . Таким образом, применение концепции кислотности-основности открывает новые возможности для прогнозирования свойств еще не исследованных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы: Учеб.пособие.– М.: Изд-во МГУ, 1991.– 221 с.
2. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Соболев В.П., Мозговая О.В., Кочерба Г.И. Оптимизация состава пленкообразующих материалов и свойств тонкопленочных покрытий интерференционной оптики на основе принципа основности–кислотности // Оптический журнал. – 2012. – Т. 79, №7. – С. 75-83.
3. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А., Нечипоренко А.В., Садковская Л.В. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах // Электрохимия.– 2012. – Т. 48, № 10.– С. 1100-1104.
4. Зинченко В.Ф., Омельчук А.А., Тимухин Е.В. Прогнозирование и термодинамическая оценка растворимости соединений в солевых расплавах / Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием). – Екатеринбург (РФ), 16-20 сентября 2013 г. –Т. 1. – С. 99 – 101.
5. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия, 1987.– 696 с.
6. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. Учеб. пособие для вузов. 3-е изд. испр.– М.: Химия, 2000.– 480 с.
7. Свойства неорганических соединений. Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев.– Л.: Химия, 1983.– 392 с.

8. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник.– Л.: Химия, 1972.– 248 с.
9. Лилич Л.С., Хрипун М.К. Растворы как химические системы: Донорно-акцепторное взаимодействие в растворах: Уч. пособ.-2-е изд. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010. – 252 с.
10. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграммы плавкости. Справочник.– М.: Металлургия, 1991.– 288 с.
11. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В. Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. – М.: Металлургия, 1979.– 182 с.
12. Тарасенко С.А., Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф. Оценка растворимости бинарных фторидов BaF_2 , MgF_2 и образование наноструктур $BaMgF_4$ в солевом расплаве // Матер. п'ятої Міжнародн. наук. конф. «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро – та наноструктур» (ФММН-2011), Харків.– 2011.– Т. 2.– С.460 – 464.

Стаття надійшла до редакції 12.02.2014

В. Ф. Зінченко

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
Національної Академії Наук України,
86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна,
ел. пошта: vfzinchenko@ukr.net

**ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КИСЛОТНОСТІ-ОСНОВНОСТІ,
РОЗЧИННОСТІ І ЗДАТНОСТІ ДО ВЗАЄМОДІЇ ФТОРИДІВ
ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ**

Резюме

Розглянуто вплив різних факторів на розчинність у воді фторидів лужних і лужноземельних металів складу MF ($M - Li \div Cs$) та $M'F_2$ ($M - Be \div Ba$). Установлено визначальну роль фактора основності, а також величин, пов'язаних з енергією кристалічної решітки (температура кипіння й ентальпія випаровування) солі в її розчинності. Показано, що мінімальна розчинність (LiF , CaF_2) досягається при значенні фактора основності дещо меншому за 1. Прогнозовано можливість утворення складних фторидів металів й зміну їхньої розчинності порівняно з вихідними компонентами.

Ключові слова: фториди лужних і лужноземельних металів, розчинність, кислотність-основність, складні фториди.

V. F. Zinchenko

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy Science of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

**INTERRELATION OF ACIDITY-BASICITY, SOLUBILITY AND
ABILITY TO INTERACTION OF FLUORIDES OF ALKALINE
AND ALKALINE – EARTH METALS**

Summary

Influence of the various factors on solubility in water of fluorides of alkaline and alkaline – earth metals of composition MF ($M - Li \div Cs$) and $M'F_2$ ($M - Be \div Ba$) is considered. The defining role of the factor of basicity, and also the magnitudes connected with energy of a crystal lattice (boiling temperature and enthalpy of evaporation) on solubility of salts is established. It is shown that the minimum solubility (LiF , CaF_2) is reached at of value of the factor of basicity slightly less than 1. Possibility of formation of complex fluorides of the metals and change of their solubility compared to the initial components is predicted.

Keywords: fluorides of alkaline and alkaline – earth metals, solubility, acidity-basicity, complex fluorides.