

УДК 544.35 546.16:546.31/546.40

**В. Ф. Зинченко**

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
отдел химии функциональных неорганических материалов,  
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

**ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ,  
РАСТВОРИМОСТИ И СПОСОБНОСТИ К  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ГАЛОГЕНИДОВ ТИПА  $MX$  И  $M'X_2$   
( $M - Li \div Cs$ ,  $M' - Be \div Ba$ ,  $X - Cl \div I$ )**

Предложен размерно-зарядовый фактор основности для оценки кислотно-основных свойств галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и Be. Установлена определяющая роль указанного фактора, соли в ее растворимости в воде, а также взаимосвязь с энтальпией гидратации. Показано, что минимальная растворимость галогенидов щелочных металлов ( $KCl$  для хлоридов,  $RbBr$  для галогенидов рубидия и  $CsI$  для галогенидов щелочных металлов вообще) достигается при значении фактора основности 0,83, т.е. несколько меньшем 1. Установлена взаимосвязь между вероятностью образования сложных галогенидов металлов и разностью основностей простых соединений.

**Ключевые слова:** галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, фактор основности, растворимость, гидратация, сложные галогениды.

**Введение**

Проблема растворимости веществ в различных растворителях, особенно, в воде, занимает одно из центральных мест в химии на протяжении длительного времени. Особое место среди веществ занимают галогениды металлов, в частности, щелочных и щелочноземельных. Они широко используются в промышленности и повседневной практике, в качестве оптических материалов [1], сред для выращивания моно- и нанокристаллов [2], получения веществ путем электролиза водных растворов, электроэкстракции активных металлов из солевых расплавов и т.д. В этом плане весьма важными являются вопросы, касающиеся их гигроскопичности, растворимости и гидролитической стабильности, поскольку они определяют возможность (либо невозможность) практического использования галогенидов металлов для решения тех или иных задач. Величина растворимости, в свою очередь, связана со способностью соли к гидратации, а также с такими энергетическими и термическими параметрами, как температура и энтальпия плавления и кипения, являющиеся производными от энергии кристаллической решетки.

Общеизвестно, что процесс растворения соли в воде заключается в разрушении кристаллической решетки растворяемого твердого вещества, гидратации составляющих его ионов и последующем распределении гидратированных частиц в объеме раствора. Общий энергетический баланс, а следовательно и растворимость соли определяется, в основном, соотношением энергий (энтальпий) кристаллической решетки и процесса гидратации.

До настоящего времени не было принято рассматривать процессы растворения галогенидов активных металлов в сочетании с вопросами кислотности-основности. То же касается и рассмотрения взаимосвязи между взаимодействием

ем галогенидов металлов (в том числе, в водных растворах), с одной стороны, и их кислотно-основными свойствами – с другой. Нами ранее [3] предпринята попытка установить подобные взаимосвязи на примере фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. В настоящее время в работе аналогичные корреляции предполагается установить для остальных галогенидов металлов – хлоридов, бромидов и иодидов, заметно отличающихся по свойствам (особенно, растворимости) от фторидов, обладающих очень незначительной поляризуемостью аниона ( $F^-$ ).

### **Концепция кислотности-основности и растворимость солей**

Согласно выдвинутой нами ранее [4] концепции электростатической кислотности-основности соединений с преимущественно ионным типом химической связи (галогениды, гидроксиды, нитраты, сульфаты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов), соединение с примерным паритетом кислотных и основных свойств должно обладать наименьшей гигроскопичностью и растворимостью в воде. Это, очевидно, обусловлено наиболее высоким (в ряду аналогичных веществ) значением энергии кристаллической решетки и наиболее низким значением энтальпии гидратации. Такое сочетание энергетических параметров растворимого вещества не способствует растворимости в воде.

В качестве обобщенного параметра кислотно-основных свойств ионного соединения предложено соотношение, включающее в себя зарядно-размерные параметры аниона и катиона:

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

где  $B_{M-X}$  – параметр основности,  $z_a, z_k, r_a, r_k$  – соответственно, формальные заряды и кристаллические радиусы аниона и катиона;  $I_{M-X}$  – ионность связи металл-галоген;  $F$  – фактор мягкости-жесткости (толерантности) аниона и катиона. Как наиболее адекватно отражающие реальное распределение электронной плотности в кристаллической решетке за основу взяты ионные радиусы по Шеннону [5]. Что касается факторов  $I_{M-X}$  и  $F$ , в самом грубом приближении их значения могут быть приняты равными 1.

В качестве величин, качественно отражающих энергии кристаллических решеток солей, взяты значения их температур кипения и стандартных энтальпий испарения [6]. Последние определяли из соотношения:

$$\Delta H_{\text{ano}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ano}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ano}}^{\circ} \quad (2)$$

где значки в индексе (g, s) определяют состояние вещества (газообразное и твердое, соответственно). Данные о растворимости солей при 20-25°C [6], приведенные в г/100 г  $H_2O$ , пересчитаны в мольные доли (% мол.), что позволило учесть существенные различия в молярных массах веществ (например, для LiCl и CsI со значениями молярных масс, соответственно 42,4 и 259,8 г/моль).

### Результаты и их обсуждение

Табличные значения температур кипения, стандартных энтальпий испарения, а также расчетные значения  $V_{M-X}$  и  $s_x$  приведены в табл.1 для галогенидов (без фторидов) всех щелочных (кроме Fr) и щелочноземельных (кроме Ra, но включая Be, не относящийся, по сути, к щелочноземельным металлам).

Как следует из приведенных в табл.1 данных, в рядах галогенидов щелочных (Li÷Cs) и щелочноземельных (Be, Mg÷Ba) металлов наблюдается закономерное возрастание параметра основности при катионной замене на более тяжелый аналог; в ряду хлориды–бромиды–йодиды происходит обратное явление, т.е. уменьшение  $V_{M-X}$  при анионной замене на более тяжелый аналог. Особенно резкое изменение основности наблюдается в ряду галогенидов Be–Mg–Ca. В то же время, характер изменения температур кипения и энтальпий испарения в рядах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов совершенно различается (и даже противоположного характера): так, если в случае галогенидов щелочных металлов экстремальные значения приходятся на соединения калия, то в ряду галогенидов щелочноземельных металлов рекордно высокие значения  $T_b$  и  $\Delta H_{298, e}^\circ$  соответствуют соединениям бария, т.е. концу ряда.

Для объяснения такого различия следует рассмотреть внимательнее характер изменения растворимости соединений, особенно в ряду галогенидов щелочных металлов. Как и следовало ожидать, минимальное значение  $s_x$  достигается у KCl в ряду KCl–KBr–KI, а также в ряду хлоридов всех щелочных металлов (minimum minimorum), что согласуется со значением  $V_{K-Cl} = 0,83$ . Аналогичные значения основности получены для RbBr (минимальное значение среди галогенидов рубидия) и CsI, для которого наблюдается наименьшее значение растворимости не только в ряду галогенидов цезия либо йодидов щелочных металлов, но и вообще абсолютный минимум растворимости всех галогенидов (исключая фториды) щелочных металлов. Таким образом, как и в случае фторидов металлов, минимальное значение растворимости в воде достигается не при полном сбалансировании кислотных и основных свойств, а при некотором преобладании кислотных свойств, т.е. при  $V_{M-X} < 1$ . Этому факту можно дать аналогичное, как и в случае LiF (а также CaF<sub>2</sub>) объяснение, а именно: это явление обусловлено преобладанием кислотных свойств над основными в молекуле воды, что, в свою очередь, связано с асимметрией положения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов диполя H<sub>2</sub>O [7]. Удобство сопоставления свойств галогенидов щелочных металлов заключается в том, что все они кристаллизуются в кубической структуре галита (NaCl) и CsCl. В то же время, галогениды щелочноземельных металлов и Be обладают кристаллическими структурами более низких категорий, которые к тому же существенно изменяются при катионной и анионной замене. Это усложняет интерпретацию данных с однозначных позиций, например, фактора основности и приводит к тому, что корреляция между  $V_{M-X}$  и растворимостью порой выявляется в случае галогенидов щелочноземельных металлов с большим трудом. Однозначным фактом является то, что BaCl<sub>2</sub>, обладая наибольшей среди галогенидов типа M'X<sub>2</sub> основностью, а также энергетическими параметрами кристаллической решетки, является и наименее растворимым соединением данного состава.

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

Свойства	X <sup>-</sup> M <sup>z+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
	Основность (B <sub>M-X</sub> )	Li <sup>+</sup>	0,29	0,24
1380			1310	1170
213			185	187
26,1			24,9	18,1
Температура кипения (T <sub>b</sub> ), °C	Na <sup>+</sup>	0,48	0,41	0,32
		1460	1390	1300
		230	216	211
		10,0	13,7	17,6
Энтальпия испарения (ΔH <sub>298, e</sub> <sup>o</sup> ), кДж/моль	K <sup>+</sup>	<b>0,83</b>	0,70	0,54
		1500	1380	1320
		223	213	203
		7,6	8,9	13,5
Растворимость (s <sub>x</sub> ), % мол.	Rb <sup>+</sup>	0,99	<b>0,83</b>	0,65
		1390	1350	1310
		209	201	189
		11,9	10,9	12,5
	Cs <sup>+</sup>	1,27	1,07	<b>0,83</b>
		1300	1300	1280
		199	199	195
		8,9	8,4	<b>4,5</b>
	Be <sup>2+</sup>	0,03	0,025	0,02
		520	480	590
		133	?	?
		14,1	?	?
	Mg <sup>2+</sup>	0,135	0,11	0,085
		1410	1250	1010
		241	216	199
		9,39	8,99	8,30
	Ca <sup>2+</sup>	0,235	0,195	0,155
		1960	1830	1760
		319	297	276
		10,8	11,4	11,4
	Sr <sup>2+</sup>	0,35	0,265	0,205
		2040	1970	1900
		356	306	294
		5,69	6,78	8,62
	Ba <sup>2+</sup>	<b>0,40</b>	0,37	0,26
		2050	1980	1900
		361	337	303
		3,04	5,61	8,59

Представляется также интересным для интерпретации растворимости привлечение данных о гидратации соответствующих соединений с образованием кристаллогидратов.

Таблица 2  
Гидратное число (n) и энтальпия гидратации ( $\Delta H_{298, e}^{\circ}$ , кДж/моль  $H_2O$ )  
в кристаллогидратах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и бериллия

$M^{z+} \backslash X^{-}$	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>	(n=1) -18,0	(n=2) ?	(n=3) ?
Na <sup>+</sup>	–	(n=2) -9,0	(n=2) -11,5
K <sup>+</sup>	–	–	–
Rb <sup>+</sup>	–	–	–
Cs <sup>+</sup>	–	–	–
Be <sup>2+</sup>	(n=4) -53,3	(n=?) ?	(n=?) ?
Mg <sup>2+</sup>	(n=6) -23,8	(n=6) ?	(n=?) ?
Ca <sup>2+</sup>	(n=6) -14,2	(n=6) -16,7	(n=?) ?
Sr <sup>2+</sup>	(n=6) -13,2	(n=6) ?	(n=6) -20,3
Ba <sup>2+</sup>	(n=2) -15,0	(n=2) -13,5	(n=2, 6) -23,0

**Примечание:**

(–) кристаллогидраты отсутствуют;  
(?) нет сведений

Как следует из приведенных в табл.2 результатов расчета, галогениды щелочных металлов (K, Rb, Cs), а также хлорид натрия, обладающие достаточно близкими к 0,83 значениями параметра основности, не образуют прочных гидратов вне водного раствора.

В то же время такие гидраты вполне устойчивы для галогенидов лития, NaBr и NaI, причем, с уменьшением основности галогенида щелочного металла, как правило, возрастает гидратное число в кристаллогидрате и, главное, энергетическая прочность связей молекул  $H_2O$  с галогенидом металла. Особенно ярко это проявляется при катионной и, в меньшей степени, анионной замене в ряду галогенидов Be и щелочноземельных металлов. Поскольку гидратное число наименьшее, а энергия кристаллической решетки (судя по значениям  $T_b$  и  $\Delta H_{298, e}^{\circ}$  наибольшая в случае  $BaCl_2$ , указанное соединение должно обладать (и действительно обладает) наименьшей растворимостью среди всех галогенидов щелочноземельных металлов.

Основываясь на концепции основности, можно провести прогнозирование взаимодействия между галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов и Be между собой, произведя сопоставление прогноза с реальными данными для соответствующих систем (табл. 3).

Таблица 3

Сложные галогениды щелочных и щелочноземельных металлов [8,9]

Система / разность основностей связей М-Х. Формула соединения		
$M_1X - M_2X$ $M_1'X_2 - M_2'X_2 / \Delta B_{M-X}$	$MX - M'X_2 / \Delta B_{M-X}$	
	(X - Cl)	(X - Br)
LiCl-NaCl / 0,19 P, NaLiCl <sub>2</sub> ; P <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> LiCl <sub>3</sub>	LiCl-BeCl <sub>2</sub> / 0,26 P, Li <sub>2</sub> BeCl <sub>4</sub>	LiBr-CaBr <sub>2</sub> / 0,05 P, LiCa <sub>3</sub> Br <sub>7</sub>
LiCl-RbCl / 0,70 P, RbLiCl, ?	LiCl-CaCl <sub>2</sub> / 0,055 P, LiCa <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> ?	LiBr-SrBr <sub>2</sub> / 0,025 P, LiSr <sub>3</sub> Br <sub>7</sub>
LiCl-CsCl / 0,98 P, CsLiCl <sub>2</sub> ?; P <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> LiCl <sub>3</sub> ?	LiCl-SrCl <sub>2</sub> / 0,025 <b>D, Li<sub>2</sub>SrCl<sub>4</sub></b> ; P, LiSr <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	KBr-MgBr <sub>2</sub> / 0,56 P <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> MgBr <sub>4</sub> ; P <sub>2</sub> , KMgBr <sub>3</sub>
LiBr-NaBr / 0,17 P, NaLiBr <sub>2</sub> ; P <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> LiBr <sub>3</sub>	NaCl-MgCl <sub>2</sub> / 0,34 P <sub>1</sub> , NaMgCl <sub>3</sub> ; P <sub>2</sub> , NaMg <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	KBr-CaBr <sub>2</sub> / 0,505 <b>D, KCaBr<sub>3</sub></b>
LiBr-RbBr / 0,59 P, RbLiBr <sub>2</sub>	NaCl-BeCl <sub>2</sub> / 0,45 P, NaBeCl <sub>4</sub> ?	KBr-SrBr <sub>2</sub> / 0,44 P, K <sub>4</sub> SrBr <sub>6</sub> ?; <b>D<sub>1</sub>, K<sub>4</sub>SrBr<sub>8</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SrBr<sub>5</sub></b>
LiBr-CsBr / 0,83 P, CsLiBr <sub>2</sub>	KCl-BeCl <sub>2</sub> / 0,80 <b>D, K<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub></b> ; P, KBe <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	KBr-BaBr <sub>2</sub> / 0,28 <b>D, K<sub>2</sub>BaBr<sub>4</sub></b>
KBr-CsBr / 0,29 <b>D, Cs<sub>4</sub>KBr<sub>5</sub></b>	KCl-MgCl <sub>2</sub> / 0,69 P <sub>1</sub> , K <sub>4</sub> MgCl <sub>6</sub> ; <b>D<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub></b> ; P <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ; <b>D<sub>2</sub>, KMgCl<sub>3</sub></b>	RbBr-CaBr <sub>2</sub> / 0,635 <b>D, RbCaBr<sub>3</sub></b> ; P, Rb <sub>4</sub> CaBr <sub>6</sub>
LiI-RbI / 0,46 P, RbLiI <sub>2</sub> ?	KCl-CaCl <sub>2</sub> / 0,60 <b>D, KCaCl<sub>3</sub></b>	CsBr-CaBr <sub>2</sub> / 0,675 <b>D, CsCaBr<sub>3</sub></b> ; P <sub>1</sub> , Cs <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Br <sub>10</sub> ; P <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> CaBr <sub>4</sub>
CaF <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> / 0,32 P, CaFCl	KCl-SrCl <sub>2</sub> / 0,48 <b>D<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>SrCl<sub>4</sub></b> ; P, KSr <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> ; <b>D<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub></b> ?	CsBr-BaBr <sub>2</sub> / 0,81 P, CsBa <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>
SrF <sub>2</sub> -SrCl <sub>2</sub> / 0,37 P, SrFCl	KCl-BaCl <sub>2</sub> / 0,43 <b>D, K<sub>2</sub>BaCl<sub>4</sub></b> ; P, K <sub>3</sub> BaCl <sub>5</sub> ?	
BaF <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> / 0,46 <b>D, BaFCl</b>	RbCl-BeCl <sub>2</sub> / 0,96 <b>D<sub>1</sub>, Rb<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, RbBe<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>	
MgCl <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> / 0,27 P, BaMg <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	RbCl-MgCl <sub>2</sub> / 0,855 <b>D<sub>1</sub>, RbMgCl<sub>3</sub></b> ; P, Rb <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ; <b>D<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub></b>	
CaF <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> / 0,165 P, BaCaCl <sub>4</sub>	RbCl-SrCl <sub>2</sub> / 0,73 <b>D<sub>1</sub>, RbSrCl<sub>3</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, RbSr<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>	
	RbCl-BaCl <sub>2</sub> / 0,59 <b>D<sub>1</sub>, Rb<sub>2</sub>BaCl<sub>4</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, Rb<sub>8</sub>BaCl<sub>10</sub></b> ?	
	CsCl-BeCl <sub>2</sub> / 1,24 <b>D<sub>1</sub>, CsBe<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub></b> ; P, CsBeCl <sub>3</sub>	
	CsCl-MgCl <sub>2</sub> / 1,14 <b>D<sub>1</sub>, Cs<sub>3</sub>MgCl<sub>5</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub></b> ; <b>D<sub>3</sub>, CsMgCl<sub>3</sub></b> ; P, CsMg <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	
	CsCl-SrCl <sub>2</sub> / 0,92 <b>D, CsSrCl<sub>3</sub></b>	

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

Так, в силу более слабого различия кислотно-основных свойств хлоридов, бромидов, иодидов щелочных металлов по сравнению с таковыми для фторидов, можно предположить их меньшую способность к образованию прочных химических соединений. Действительно, установлен факт образования лишь одного конгруэнтно плавящегося соединения ( $\text{Cs}_4\text{KBr}_5$ ), причем, надежность данных о нем вызывает сомнения. То же касается сложных галогенидов щелочноземельных металлов, среди которых имеется лишь одно конгруэнтно плавящееся соединение состава  $\text{BaFCl}$ .

В то же время можно прогнозировать большое число прочных химических соединений между галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов, заметно различающимися значениями параметра основности. Действительно, количество конгруэнтно плавящихся соединений такого типа исчисляется десятками, причем, во многих системах их число более единицы (2-3), что указывает на сильно выраженное химическое взаимодействие.

В особенности оно проявляется, как и следует из разности параметров основности, для систем, составленных из “основных” ( $\text{KX}$ ,  $\text{RbX}$ ,  $\text{CsX}$ ) и “кислотных” ( $\text{BeX}_2$ ,  $\text{MgX}_2$ ) галогенидов. В случае галогенидов металлов, содержащих такие жесткие катионы, как  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , помимо параметра основности, существенную роль начинает играть соотношение мягкости-жесткости.

В данной работе мы попытались установить качественную корреляцию между степенью взаимодействия и разностью основностей бинарных галогенидов металлов. Получено весьма любопытное соотношение: при среднем значении  $\Delta\bar{V}_{\text{M-X}} \approx 0,8$  в системе имеет место образование большого числа соединений, в том числе 2-х и более конгруэнтно плавящихся; при  $\Delta\bar{V}_{\text{M-X}} \approx 0,6$  в системе образуется по крайней мере одно конгруэнтно плавящееся соединение, а при  $\Delta\bar{V}_{\text{M-X}} \approx 0,4$  наиболее вероятно образование лишь инконгруэнтно плавящегося соединения. К сожалению, весьма большой разброс данных позволяет говорить скорее о тенденции, чем о строгой корреляции. Этому также не способствует довольно низкая воспроизводимость данных, полученных различными авторами: зачастую более поздние исследования не подтверждают полученных ранее сведений о том или ином соединении или о типе его плавления.

Тем не менее, наличие указанной тенденции представляется достаточно полезной, в том числе и для прогнозирования растворимости соединений в воде либо их гигроскопичности. Так, например, исходя из значительной разности основностей ( $\Delta\bar{V}_{\text{M-X}} = 0,92$ ) между  $\text{CsCl}$  и  $\text{SrCl}_2$ , а также из экспериментальных данных о наличии прочного сложного соединения  $\text{CsSrCl}_3$  (табл.3) и руководствуясь принципом выравнивания основностей в сложном соединении, несложно рассчитать значение  $V_{\text{M-X}}$  последнего, составляющее около 0,81. Это значение весьма близко к “магическому”  $V_{\text{M-X}} = 0,83$ , при котором наблюдается минимальное значение растворимости соли в воде (табл.1). Отсюда можно прогнозировать, что значение  $s_x$  указанного сложного хлорида должно быть значительно ниже растворимости не только для  $\text{CsCl}$  и  $\text{SrCl}_2$ , но даже самого низкого значения для галогенидов металлов, а именно, для  $\text{BaCl}_2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Абильситов Г.А., Гонтарь В.Г., Горохов Ю.А., Колпаков А.А., Майоров В.С., Новицкий Л.А., Рукман Г.И., Сафонов А.Н., Сумерин В.В., Якунин В.П.* Технологические лазеры: Справочник в двух томах. Т. 2 // Под общ. ред. Абильситова Г.А. М.: Машиностроение, 1991.– 436 с.
2. *Беляев И.Н., Лупейко Т.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б.* Солевые расплавы в химии и технологии сложных оксидов. II. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов // В кн.: Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев: Наук. думка.–1987, вып. 2.– С. 1.
3. *Зинченко В.Ф.* Взаємозв'язок кислотності-основності, розчинності і здатності до взаємодії фторидів щелочних і щелочноземельних металів // Вісник ОНУ. Хімія.– 2014.–Т.19.–вип. 2(50)– С.12.
4. *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.
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. *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.–252с.
8. *Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Фазовые равновесия в галогенидных системах.– М.: Металлургия, 1979.– 182 с.
9. *Кориунов Б.Г., Сафонов В.В.* Галогениды. Диаграммы плавкости. Справочник.– М.: Металлургия, 1991.– 288 с.

Стаття надійшла до редакції 23.06.15

### В. Ф. Зінченко

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів, 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, ел. пошта: vfzinchenko@ukr.net

## ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КИСЛОТНОСТІ-ОСНОВНОСТІ, РОЗЧИННОСТІ Й ЗДАТНОСТІ ДО ВЗАЄМОДІЇ ГАЛОГЕНІДІВ ТИПУ $\text{MX}$ І $\text{M}'\text{X}_2$ ( $\text{M} - \text{Li} \div \text{Cs}$ , $\text{M}' - \text{Be} \div \text{Ba}$ , $\text{X} - \text{Cl} \div \text{I}$ )

### Резюме

Запропоновано розмірно-зарядовий фактор основності для оцінки кислотно-основних властивостей галогенідів лужних і лужноземельних металів й Be. Встановлено визначальну роль зазначеного фактора солі у її розчинності у воді, а також взаємозв'язок із ентальпією гідратації. Показано, що мінімальна розчинність галогенідів лужних металів (КСІ для хлоридів, RbBr для галогенідів рубідію й CsI для галогенідів лужних металів взагалі) досягається при значенні фактора основності 0,83, тобто дещо меншому за 1. Встановлено взаємозв'язок між ймовірністю утворення складних галогенідів металів і різницею основностей простих сполук.

**Ключові слова:** галогеніди лужних і лужноземельних металів, фактор основності, розчинність, гідратація, складні галогеніди

**V. F. Zinchenko**

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,  
 Department of chemistry of functional inorganic materials,  
 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

**INTERRELATION OF ACIDITY-BASICITY, SOLUBILITY AND  
 ABILITY TO INTERACTION OF HALIDES OF MX AND M'X<sub>2</sub>  
 (M – Li ÷ Cs, M' – Be ÷ Ba, X – Cl ÷ I) TYPES**

**Summary**

The size-charge factor of basicity for definition of the acid-base properties of alkaline both alkaline-earth metals and Be halides is offered. The certain interrelation of the specified factor, and also the magnitudes connected with energy of a crystal lattice (temperature of boiling and enthalpy of evaporation) of salt with its solubility in water, and also with enthalpy of hydration is established. It is shown that the minimum solubility possess alkaline metals halides (KCl for chlorides, RbBr for Rubidium halides and CsI for alkaline metals halides as a whole) at which value of the factor of basicity is equal to 0.83, i.e. it is slightly less than 1. Among alkaline-earth metals halides the lowest solubility has BaCl<sub>2</sub> with the highest value of the factor of basicity (0.4). An absolute value of enthalpy of hydration for salts crystal-hydrates possesses tens kJ/mol H<sub>2</sub>O and increases with reduction of the factor of basicity at transition from metals chlorides to iodides, and also at cationic substitution by easier analogue. Qualitative correlation between a difference of basicity of binary halides and their ability to interaction with formation of complex compounds of various degree of durability is established. At an average difference of basicities 0.4 in halide systems are formed incongruently melting, and at 0.6-0.8 and more – congruently melting compounds. Forecasting of solubility of complex halide of CsSrCl<sub>3</sub> composition on the basis of its value of equalized basicity is carried out.

**Key words:** alkaline and alkaline-earth metals halides, the basicity factor, solubility, hydration, complex halides

**REFERENS**

1. Abilsiitov G.A., Gontar B.G., Gorokhov Iu.A., Kolpakov A.A., Maiorov B.S., Novitskii L.A., Rukman G.I., Safonov A.N., Sumerin V.V., Jakunin V.P. Technological lasers: Handbook in two volums, V.2 // Editor Abilsiitov G.A., Moskow: Mashinostroenie, 1991.– 436 p. (in Russian).
2. Beliaev I.N., Lupeiko T.G., Nalbandian V.I., Nalbandian V.B. Saline melts in chemistry and technology of complex oxides // In book: Ionic melts and solid electrolytes. Kiev: Naukova dumka.–1987, iss. No2.– P.1. (in Ukrainian).
3. Zinchenko V.F. Interrelation of acidity-basicity, solubility and ability to interaction of fluorides of alkaline and alkaline-earth metals // Visnyk ONU. Khimiia– 2014.–vol.19.– 2(50).– P.12. (in Russian).
4. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaya L.V. Osnovnost-kislotnost i rastvorimost fluoridov i oksidov metallov v solevykh rasplavakh (Basicity–Acidity and Solubility of Metal Fluorides and Oxides in Salt Melts). Elektrokimiya. (Journal of Electrochemistry), 2012, vol. 48, no. 10, pp.1100-1104 (in Russian).
5. H'jui Dzh. Neorganicheskaia khimiia. Stroenie veshchestva i reaktsionnaia sposobnost' [Inorganic chemistry. A structure of substance and reactionary ability]. Per. s angl. pod red. B.D. Stepina, R.A Lidina.– M.: Khimija, 1987, 696 p.
6. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreieva L.L. Khimicheskiye svoistva neorganicheskikh veshchestv. Uchebnoe posobie dlya vuzov. 3<sup>e</sup> izd. ispr. [Chemical properties of inorganic substances. Manual for higher school]. 3<sup>d</sup> edition, corrected. Moskow, Khimiya publ., 2000, 480 p (in Russian).
7. Lilich L.S., Khripun M.K. Rastvory kak khimicheskie sistemy: Donorno-akseptornoe vzaimodeistvie v rastvorakh: Uchebnoye posobie 2<sup>e</sup> izd. [Solutions as chemical systems: Donor-acceptor interaction in solutions. Manual, 2<sup>nd</sup> edition], St.-Petersburg, St.Petersburg University publ., 2010, 252 p. (in Russian).
8. Korshunov B.G., Safonov V.V. Drobot D.V. Fazovyye ravnovesiia v galogenidnykh sistemakh [Phase equilibria in halide systems], Moskow, Metallurgiya publ., 1979, 182 p. (in Russian).
9. Korshunov B.G., Safonov V.V. Galogenidy. Diagrammy plavkosti. Spravochnik [Halides. Diagrams of melting. Reference book]. Moskow, Metallurgiya publ., 1991, 288 p. (in Russian).