

**СВЯЗЬ КОНСТАНТЫ АБСОЛЮТНОГО СЖАТИЯ
С НЕКОТОРЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

В. В. ПОЗДНЯКОВ, А. А. БОТАКИ

(Рекомендована к печати кафедрой общей физики ТПИ)

Константа абсолютного сжатия C определяется как частное от деления объема одного моля соединения на сумму мольных объемов компонент, входящих в это соединение.

И. И. Заславский [1], изучив большое количество химических соединений, пришел к убеждению, что константа абсолютного сжатия представляет собой важное и тесно связанное со структурой и многими физическими характеристиками химического соединения свойство. Им установлен закон: для устойчивого химического соединения молекулярный объем приблизительно равен половине суммы молекулярных объемов входящих в него компонент. В 1856 г. Д. И. Менделеев [2] писал «...особенно важно обратить внимание на то, что объем щелочных окислов меньше объема металла в них содержащихся... Для тяжелых металлов объем соединения всегда более объема металла».

Н. Н. Бекетов [3] подметил, что в огромном большинстве случаев большему выделению теплоты образования соответствует и большее сжатие при синтезе соединения.

В соответствии с законом Заславского вещества с $C = 0,5$ считают имеющими нормальное сжатие.

Кристаллогидраты обычно обладают молекулярным объемом, слишком пониженным в сравнении с суммой атомных объемов компонент, входящих в соединение. При этом соединения имеют C меньше 0,5 и считаются имеющими аномально большое сжатие, например $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ имеет $C = 0,36$; $\text{KF} + 2\text{H}_2\text{O}$ дает $C = 0,28$.

Вещества неустойчивые (часто взрывчатые) обладают либо очень малым сжатием, либо расширением при образовании соединения. При анализе взаимосвязи константы абсолютного сжатия с другими физическими свойствами галогенидов щелочных металлов мы использовали значения атомных объемов химических элементов, приведенные в работе [1].

В таблице приводимой ниже, помещены значения констант абсолютного сжатия C , энергии связи, приходящиеся на пару ионов U пробивного напряжения $E_{\text{пр}}$, абсолютные коэффициенты преломления n , молекулярные рефракции R , энтропии соединения S , температурного коэффициента теплового расширения α и теплот образования Q для монокристаллов галогенидов щелочных металлов. На основании данных таблицы совершенно определенно можно установить, что с ростом константы сжатия в ряду соединений с одинаковым щелочным металлом

энергия связи, пробивное напряжение и теплота образования убывают, а показатель преломления, молекулярная рефракция, энтропия соединения и температурный коэффициент линейного расширения, напротив, растут. Таким образом, с одной стороны, константа абсолютного сжатия тесно взаимосвязана со многими физическими свойствами химических

Т а б л и ц а

| Соединение | σ | $U \frac{эВ}{\text{пар.ион}}$ [4] | $E_{\text{пр}} \frac{МВ}{\text{см}}$ [4] | n [5] | $R \text{ см}^3$ [6] | $S \frac{\text{кал}}{\text{град}}$ [7] | $\alpha \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}$ [5] | $Q \frac{\text{к.кал}}{\text{моль}}$ [3] |
|------------|----------|--------------------------------------|---|------------|-------------------------|---|---|---|
| LiF | 0,43 | 10,56 | 3,1 | 1,38 | 2,31 | 9,7 | 30,7 | 145 |
| LiCl | 0,59 | 8,50 | — | 1,66 | 7,15 | 12,0 | 40,7 | — |
| LiBr | 0,68 | 8,05 | — | 1,78 | 9,89 | 15,7 | 46,7 | — |
| LiJ | 0,88 | 7,51 | — | 1,95 | 15,05 | 17,4 | 55,7 | — |
| NaF | 0,45 | 9,46 | 2,4 | 1,33 | 2,97 | 13,1 | 32,7 | 135 |
| NaCl | 0,57 | 7,93 | 1,5 | 1,53 | 8,29 | 17,5 | 36,7 | 99 |
| NaBr | 0,70 | 7,55 | 1,0 | 1,64 | 11,19 | 20,5 | 39,7 | 86 |
| NaJ | 0,83 | 7,07 | 0,8 | 1,79 | 16,21 | 22,5 | 46,5 | 65 |
| KF | 0,50 | 8,37 | 1,9 | 1,35 | 5,01 | 15,8 | 33,3 | 134 |
| KCl | 0,61 | 7,23 | 1,0 | 1,50 | 10,54 | 19,8 | 33,7 | 107 |
| KBr | 0,68 | 6,93 | 0,7 | 1,55 | 13,49 | 22,6 | 36,7 | 95 |
| KJ | 0,77 | 6,55 | 0,6 | 1,68 | 18,84 | 24,1 | 41,7 | 79 |
| RbF | 0,52 | 8,06 | — | 1,38 | 6,96 | 17,1 | — | — |
| RbCl | 0,61 | 6,95 | 0,8 | 1,49 | 12,21 | 22,0 | 32,8 | 106 |
| RbBr | 0,65 | 6,71 | 0,6 | 1,55 | 15,22 | 24,4 | 34,7 | 95 |
| RbJ | 0,77 | 6,34 | 0,5 | 1,64 | 20,72 | 26,3 | 39,7 | 83 |
| CsF | 0,46 | 7,6 | — | — | 9,34 | — | — | — |
| CsCl | 0,48 | 6,4 | — | — | 11,0 | — | — | — |
| CsBr | 0,52 | 6,2 | — | — | 18,34 | — | — | — |
| CsJ | 0,61 | 5,7 | — | — | 23,97 | — | — | — |

соединений, с другой стороны, — она является одной из наиболее доступных для измерения физических величин. Это служит основанием к тому, чтобы рекомендовать константу абсолютного сжатия как весьма перспективную величину, могущую быть полезной при изучении физических свойств соединений в зависимости от их химического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Заславский. Изв. Иваново-Вознесенского политехнического института. Т. 12, стр. 61, 1918.
2. Д. И. Менделеев. Основы химии. Т. II, 12-е изд. ОНТИ. Госхимиздат, М.—Л., 1934, стр. 95; «Горный журнал», № 7, стр. 1; СПб, 1856.
3. Н. Н. Бекетов. Речи химика. СПб, 1908.
4. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская. «Изв. ТПИ», т. 83, стр. 3, 1956.
5. П. А. Савинцев. «Изв. ТПИ». Т. 86, стр. 216, 1958.
6. С. С. Бацанов. ЖНХ, т. 3, в. 2, 1958, стр. 241.
7. К. Е. Уикс, Ф. И. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов, нитридов. Справочник. Изд-во «Металлургия», 1965.