

Полиморфизм серы, селена и теллура.

Полиморфизм серы, селена и теллура связан с многообразием способов упаковки молекулярных цепей и циклов в кристаллах. Так, связи S- S легко изменяются и приспособляются к атомному окружению серы в соединениях. Межатомные расстояния S- S варьируются в очень широких пределах от 1.80 до 2.80 Å в зависимости от характера связей. Валентные углы S- S- S при этом могут изменяться от 90 до 180°С.

В зависимости от внешних условий цикло-октасера S₈ существует в нескольких твердых модификациях: α-ромбическая [Термин "ромбическая" относится к внутреннему строению кристаллов. Выделяется наименьший элементарный объем в форме ортогонального параллелепипеда ($a \neq b \neq c$), с помощью которого путем операций симметрии (перенос, вращение и др.) можно построить весь бесконечный макрокристалл] , β-моноклинная (Термин "моноклинная" расшифровывается аналогично, только наименьший элементарный объем выделяется в форме скошенного параллелепипеда ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$))

Известны также аморфные фазы и фазы высокого давления.

В зависимости от внешних условий цикло-октасера S₈ существует в нескольких твердых модификациях: α-ромбическая [Термин "ромбическая" относится к внутреннему строению кристаллов. Выделяется наименьший элементарный объем в форме ортогонального параллелепипеда ($a \neq b \neq c$), с помощью которого путем операций симметрии (перенос, вращение и др.) можно построить весь бесконечный макрокристалл] , β-моноклинная (Термин "моноклинная" расшифровывается аналогично, только наименьший элементарный объем выделяется в форме скошенного параллелепипеда ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$))

Известны также аморфные фазы и фазы высокого давления.

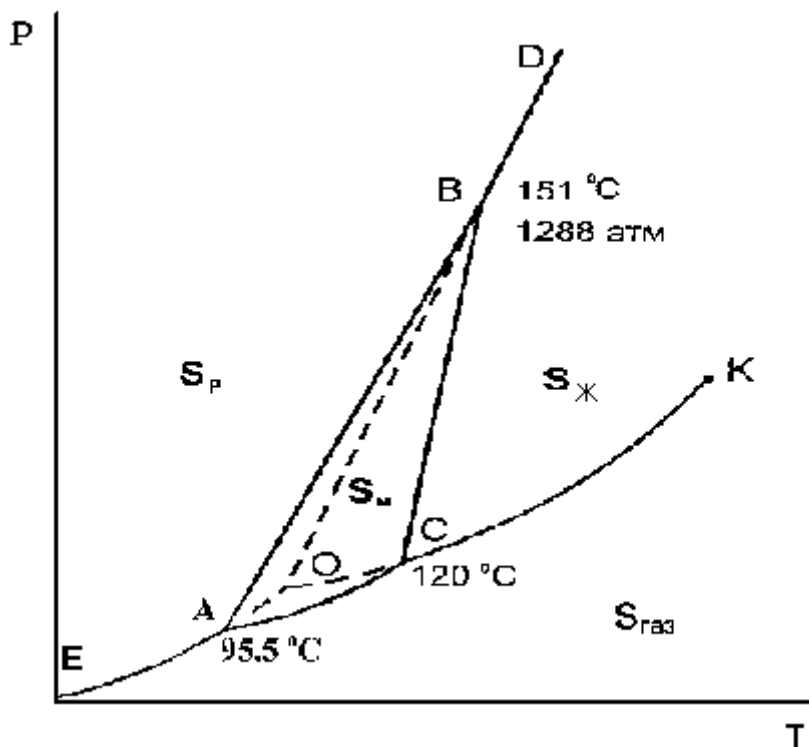


Рис.2. Диаграмма состояния серы.

На рис.2 изображена **фазовая диаграмма серы** в координатах давление (P) - температура (T). Линии EA, AC и CK представляют температурную зависимость давления насыщенного пара серы над твердой S_p , твердой S_m и жидкой $S_ж$ серой, соответственно. Линия AB описывает зависимость температуры фазового перехода $S_p \rightarrow S_m$ от внешнего давления, а линии BC и BD - зависимость от внешнего давления (создаваемого, например, поршнем) температур плавления моноклинной и ромбической серы, соответственно. Область устойчивости ромбической S_p серы ограничена осью ординат и кривыми AB, BD и EA, а область существования моноклинной S_m модификации - кривыми BC, AC и AB. Область существования жидкой фазы расположена справа от кривых BC и BD и выше кривой CK. Область устойчивости парообразной серы лежит ниже кривых EA, AC и CK.

В областях существования конденсированных и газообразной форм серы устойчива только 1 фаза. Такому равновесию отвечают две степени свободы. Каждая кривая соответствует двухфазному равновесию, характеризующемуся одной степенью свободы.

В отличие от диаграммы состояния воды с одной тройной точкой на аналогичной диаграмме серы (рис.2) таких точек 3 (A, B и C). В каждой из них сосуществуют 3 фазы (например, в точке A - твердая ромбическая + твердая моноклинная + газообразная сера), и число степеней свободы равно 0. Параметры таких тройных точек являются характеристическими константами вещества.

Термодинамически устойчивая в стандартных условиях α -ромбическая модификация серы состоит из циклических молекул S_8 . Молекула имеет форму короны, в которой длины

всех связей S-S равны 2.06 \AA и валентный угол 108° (близкий к тетраэдрическому). При медленном нагревании α -серы обратимо переходит в β -моноклинную серу, кристаллы которой построены из таких же циклических коронообразных молекул S_8 , но в пространстве расположены по-другому. При закалке (быстром охлаждении) расплавленной серы от температур выше 300°C образуется метастабильная пластическая сера, образованная спиральными цепями с левым и правым винтовым вращением. Все без исключения модификации серы при комнатной температуре с течением времени превращаются в устойчивую ромбическую α -серу.

У селена также известны различные модификации. Три моноклинные модификации красного селена (α , β и γ) образованы циклическими молекулами Se_8 и различаются только способами их пространственной упаковки в кристаллах. Наиболее устойчивы у селена и теллура гексагональные модификации, образованные спиральными цепями атомов. В них каждый атом халькогена связан ковалентными связями с двумя своими ближайшими соседями по цепочке. Между параллельными цепочками действуют слабые межмолекулярные силы. Благодаря им Se и Te обладают сравнительно низкими температурами плавления.

У металлического Po известны 2 кристаллические модификации - низко- и высокотемпературная (кубическая и гексагональная), с температурой перехода 309 K .