

61:02-2/417-0

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

на правах рукописи

ГОРЯЧЕВА ТАТЬЯНА ВАЛЕНТИНОВНА

**Разработка методов синтеза фторидов металлов
IV группы с помощью гидрофторида
аммония**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель

доктор химических наук
профессор Э. Г. Раков

Москва 2002

Разработка методов синтеза фторидов металлов IV группы с помощью гидрофторида аммония

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор	
1.1. Свойства фторидов Ti, Zr и Hf	6
1.2. Свойства фторидов Sn и Pb.....	13
1.2.1. Олово (II) в составе аниона.....	21
1.2.2. Олово (II) в составе катиона.....	25
1.3. Свойства фторида и гидрофторида аммония.....	27
Глава 2. Методическая часть	
2.1. Характеристика исходных веществ и реактивов, использованных в работе.....	36
2.2. Аналитические методы.....	41
2.3. Методы исследования.....	43
Глава 3. Разработка методов синтеза фторидов переходных металлов	
3.1. Термодинамические характеристики реакций Ti, TiO ₂ , Zr, ZrO ₂ , Hf, HfO ₂ , Sc, Sc ₂ O ₃ с HF и NH ₄ HF ₂	43
3.2. Фторирование титана.....	45
3.3. Фторирование циркония и гафния.....	50
3.4. Извлечение гафния из металлургических отходов.....	51
3.5. Получение ScF ₃	55
Глава 4. Разработка методов синтеза SnF₂	
4.1. Исследование фторирования Sn и Pb.....	64
4.2. Изучение термического разложения NH ₄ SnF ₃	69
4.3. Изучение свойств SnCl ₂ и его фторирования.....	70
4.4. Исследование свойств SnO и его фторирования.....	74
4.5 Термическое разложение NH ₄ SnF ₃ в присутствии Sn.....	78

Глава 5. Исследование свойств SnF_2

5.1. Определение энтальпии образования SnF_2	81
5.2. Расчет равновесия реакций фторирования.....	83
5.3. Расчет вероятности реакций SnF_2 с простыми веществами, оксидами и хлоридами.....	88
5.4. Изучение реакций SnF_2	92
Выводы.....	110
Приложение.....	113
Литература.....	118

Введение

Фториды переходных металлов IV группы Периодической системы интересны как в практическом, так и в теоретическом отношении. В технологии многие из них — промежуточные вещества при получении металлов, компоненты различных материалов. В научном отношении большое значение имеют многочисленные комплексные фториды, образуемые переходными металлами в различных степенях окисления. По этим причинам методы синтеза фторидов переходных металлов продолжают занимать определенное место в работах последних лет.

Развитие процессов фторирования идет по пути совершенствования реакций с участием фтора, фтористого водорода и фтористоводородной кислоты, применения разнообразных методов физической активации реакций фтора и газообразных фторидов. Однако в заводской практике сравнительно малое внимание уделяется таким в общем уже традиционным фторирующим реагентам, как гидродифторид аммония.

Гидродифторид аммония отличается тем, что в обычных условиях представляет собой твердое вещество, плавящееся при низкой температуре и обладающее довольно высокой реакционной способностью, которая может превосходить свойственную безводному фтористому водороду и фтористоводородной кислоте.

Довольно широко исследованы реакции гидродифторида аммония с оксидами, сложными оксидами, металлами, некоторыми природными минералами, с окисными рудами и концентратами. Сравнительно интенсивно проводятся разработки фторидной технологии переработки ильменитовых и цирконовых концентратов. В меньшей степени изучены реакции гидродифторида аммония с хлоридами металлов и почти совсем не изучены процессы взаимодействия с простыми веществами. До нашей работы не были исследованы, в частности, реакции гидродифторида аммония с металлами IV группы Периодической системы — титаном, цирконием и гафнием, а также с представителями непереходных элементов той же группы — оловом и свинцом.

Реакции гидродифторида аммония с металлами IV группы могут быть вполне вероятны и использованы для получения фторидов. Фторирование металлов может представлять и практический интерес, например, для регенерации этих металлов из различных отходов.

Среди фторидов дифторид олова занимает особое место. Уникальность этого соединения проявляется в его широком интервале жидкофазного существования, что позволяет предположить, что он сам может являться фторирующим реагентом или средой для фторирования. В литературе до настоящей работы отсутствовали надежные сведения о величине энтальпии образования дифторида олова без которой невозможен расчет термодинамических характеристик реакций с участием SnF_2 . Более того, свойства самого дифторида олова как реагента, его поведение при фторировании металлического олова и при взаимодействии с другими веществами оказались недостаточно освещенными.

Все это и определило основную цель настоящей работы — изучить реакции гидродифторида аммония с металлами IV группы, разработать на их основе новые методы синтеза фторидов металлов и использовать изученные реакции для решения некоторых практических задач.

Вместе с тем в работе решались и отдельные задачи более узкого плана. В частности, разработан метод производства трифторида скандия из его оксида и гидродифторида аммония, изучены свойства дифторида олова, рассмотрены реакции дифторида олова с металлами III и V групп и их фторидами, и показано, что дифторид олова может являться окислителем и использоваться для синтеза некоторых фторидов. Все они тесно связаны с достижением основной цели исследования и одновременно имели практическую направленность.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Свойства фторидов Ti, Zr и Hf

Общим свойством этих элементов является то, что в соединениях со фтором они могут находиться в степени окисления 4+ и образовывать кристаллические тетрафториды – соединения, занимающие промежуточное положение между веществами с преимущественно ионными и преимущественно ковалентными связями.

Титан, цирконий и гафний образуют также трифториды и дифториды, причем их термическая устойчивость, судя по соединениям титана, падает в ряду $\text{MF}_4 - \text{MF}_3 - \text{MF}_2$, хотя степень ионности связи в этом ряду возрастает.

Тетрафторид титана – бесцветное гигроскопичное вещество, $\rho(\text{изм})$ 2.798 г/см³, $\rho(\text{выч})$ 2.8 г/см³. Температура возгонки 285 °С. Плавится при более высокой температуре (427 °С) под давлением. Стандартные термодинамические функции составляют $\Delta H^\circ_{298} = -1642.2$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 134$ Дж/моль·К [1]. Подвергается пирогидролизу. Пирогидролизом TiF_4 при 700 – 1300 °С получены монокристаллические нити TiO_2 [2].

Он хорошо растворим в воде (с гидролизом), спирте и пиридине. Процесс гидролиза тетрафторида титана протекает по уравнению:



Тетрафторид обладает свойствами кислоты Льюиса, уступая по силе пентафторидам ниобия и тантала [5].

Он поглощает газообразный аммиак, при этом на холоду образуется $\text{TiF}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, а при 120 °С – $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Щелочные металлы и магний реагируют с TiF_4 с выделением металлического титана.

Со фтористоводородной кислотой TiF_4 образует гидратированную фторотитановую кислоту $\text{H}_2\text{TiF}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [6], которая представляет собой фторотитанат гидроксония (ранее предполагали, что при испарении водного раствора TiF_4 могут быть выделены кристаллы $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Многие соли фторотитановой кислоты – фторотитанаты – термически весьма устойчивы и применяются в технологической практике.

Тетрафторид титана может быть получен действием фтора на металлический титан, карбид титана, диоксид титана и по обменной реакции фтористого водорода и TiCl_4 . Описано получение TiF_4 реакцией TiCl_4 с SbF_3 , прокаливанием гексафтортитанатов магния и бария и нагреванием $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. запатентовано получение TiF_4 из фторотитанатов аммония.

Описано несколько технологических схем переработки титансодержащих концентратов методом фторирования фтористым водородом, фтористоводородной кислотой (с последующим переводом продукта в летучий TiF_4), фторидами железа и гидродифторидом аммония.

Фторирование ильменита фтористым водородом и фтором описано в [7]. Конденсацией летучих продуктов удается получать лишь гидраты тетрафторида титана и лишь в случае фтора – безводный тетрафторид.

Безводный TiF_4 может быть извлечен из фторотитанатов аммония и превращен в K_2TiF_6 , который является исходным соединением при получении титана электролизом. Металлический титан получают непосредственно из тетрафторида. Описано силикотермическое восстановление в вакууме, а также кальциотермическое восстановление до титана или его сплавов [8].

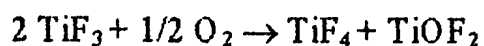
Промежуточным продуктом фторирования диоксида титана и гидролиза тетрафторида титана является TiOF_2 , который также присоединяет фторид аммония и образует комплексные соли состава $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4$, NH_4TiOF_3 , а также нестехиометрические оксофторотитанаты [9,10].

Чистый TiOF_2 устойчив к действию воды и не образует моногидрата. Диспропорционирует на диоксид и тетрафторид. При обработке паром при 200 °C и выше TiOF_2 полностью гидролизуется с образованием TiO_2 и HF [11]. Чистый TiOF_2 при 550 – 850 °C разлагается с образованием TiO_2 (анатаз и рутил).

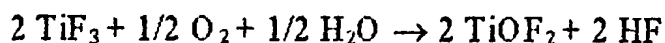
Трифторид титана – голубые или фиолетовые кристаллы. Кристаллический трифторид титана имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку с параметрами решетки: $a = 5.523$, $\alpha = 58.88^\circ$, $\rho(\text{изм}) 3.001 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{выч}) 2.98 \text{ г/см}^3$ [12]. Стандартные термодинамические функции найдены равными

$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{TiF}_3)_\kappa = -1410$ кДж/моль, $S^{\circ}_{298}(\text{TiF}_3)_\kappa = 83$ Дж/моль·К [13]. Он устойчив к действию кипящих разбавленных кислот и щелочей, но разлагается горячими концентрированными растворами этих реагентов.

Часть атомов фтора в трифториде титана может быть замещена без изменения структуры кислородом с образованием оксифторидов состава $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ ($x = 0.0 - 0.7$) [14]. Авторами [15] изучено термическое поведение TiF_3 в интервале температур 20-1000 °С. Установлено, что при температурах выше 150 °С TiF_3 окисляется на воздухе:



В присутствии паров воды протекает реакция:



Процесс пиролизиса TiF_3 можно описать уравнением:



Трифторид титана впервые был получен действием смеси фтористого водорода и водорода на металлический титан при 700 °С [12] или HF на гидрид титана. Он может быть выделен действием HF на TiCl_3 . Описано получение высокочистого TiF_3 термическим разложением тетрафторотитаната аммония.

Дифторид титана – наименее изученное соединение. Это вещество черного (или серого) цвета. Легко разлагается до TiO_2 и TiF_3 при нагревании на воздухе выше 420 °С [16]. Кристаллизуется в кубической решетке с параметром $a = 5.1555$ [17]. Стандартная энтальпия образования $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{TiF}_2)_{\text{тв}} = -1171.5$ кДж/моль [18].

Изучено электронное строение TiF_2 . Соединение имеет преимущественно ионные связи и металлический характер проводимости [19].

ЭПР спектры TiF_2 и TiF_3 были изучены авторами [20].

Дифторид титана получают восстановлением K_2TiF_6 водородом или нагреванием смеси Ti и TiF_3 под давлением 5 – 6.5 Гпа при 700 – 1400 °С [17].

Наибольшее значение имеют соединения $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и NH_4TiF_3 . Строение и термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ было изучено В.Д.Братишко с соавторами [21], которые доказали, что оно имеет

тетрагональную ячейку. Гексафторотитанат(IV) аммония кристаллизуется в тригональной сингонии [22]. Октаэдры TiF_6^{2-} и тетраэдры NH_4^+ связаны в единый каркас системой водородных связей. Понижение температуры приводит к упорядоченному распределению групп NH_4^+ .

Стандартная энтальпия образования кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ равна – 2702 кДж/моль.

Термическому разложению фторотитанатов(IV) аммония посвящено сравнительно много работ [23 -25].

Гептафторотитанат и гексафторотитанат разлагаются при температурах выше 150 °С, а пентафторотитанат – выше 280 °С с полным переходом в газовую фазу (в среде, свободной от паров влаги).

Фторотитанаты(IV) аммония образуются при переработке ильменитовых концентратов действием гидрофторида аммония [26-28].

Гексафторотитанат(IV) аммония и тетрафторид титана используют для получения титана путем алюмо - или магниетермического восстановления.

Для титана(III) характерно образование $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_5$ и NH_4TiF_4 , которые последовательно разлагаются с образованием в конечном итоге трифторида титана. При этом тетрафторотитанат(III) аммония термически более устойчив, чем соли титана(IV), и по данным [29] разлагается в токе инертных газов до TiF_3 лишь при 600 °С. Авторы [30] приводят иную температуру разложения NH_4TiF_4 – 170 °С. Данные [29] расходятся с выводами других авторов и еще в одном: предполагается, что соединение титана(III) летуче.

Цирконий и гафний, как сказано выше, проявляют в соединениях со фтором валентность 4, 3, 2. Соединения двух- и трехвалентных металлов – так называемые субгалогениды – малоустойчивы и практически не изучены.

Тетрафториды циркония и гафния – бесцветные вещества. Тетрафторид циркония имеет четыре формы: аморфный и три кристаллические полиморфные модификации: α -, β - и γ -. Только одна из них - β - - является устойчивой, а две другие переходят в β - при нагревании до 780 К [31].

Параметры тетрагональной решетки α - фазы: $a = 7.896$, $c = 7.724$, $\rho(\text{изм}) 4.55 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{выч}) 4.61 \text{ г/см}^3$, $Z = 8$, моноклинной $a = 9.57$, $b = 9.93$, $c = 7.73$, $\beta = 94.47^\circ$, $\rho(\text{изм}) 4.55 \text{ г/см}^3$. Структура γ -фазы представляет собой трехмерный каркас из антипризм ZrF_8 .

Тетрафторид гафния имеет тетрагональную и моноклинную модификации. Параметры моноклинной решетки: $a = 11.74$, $b = 9.91$, $c = 7.66$, $\beta = 129.15^\circ$, тетрагональной: $a = 7.886$, $c = 7.71$.

Оба тетрафторида летучи при нагревании, более летуч ZrF_4 (температура возгонки ZrF_4 908°C , HfF_4 – 970°C). Стандартные энтальпии образования составляют: для ZrF_4 $\Delta H_{298}^\circ = -1911 \text{ кДж/моль}$, HfF_4 – -1929 кДж/моль [1].

Температура плавления HfF_4 1025°C [32].

Изучено взаимодействие паров воды с α - и β - HfF_4 . Тетрафторид гафния адсорбирует воду с частичным гидролизом, интенсивное взаимодействие происходит в случае α - HfF_4 . Процесс взаимодействия HfF_4 с парами воды протекает с образованием $\text{HfF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и на конечной стадии $\text{Hf}(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{3.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [33].

Тетрафториды циркония и гафния умеренно растворимы в воде, лучше – в разбавленных кислотах. Образуют устойчивые три- и моногидраты [34, 35]. При пирогидролизе тетрафторидов парами воды образуется целый ряд оксифторидов. Оксифториды MOF_2 , M_3OF_{10} , $\text{M}_3\text{O}_2\text{F}_8$, M_4OF_{14} , $\text{M}_4\text{O}_2\text{F}_{12}$, $\text{M}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$, $\text{M}_3(\text{OH})_2\text{F}_{10}$ могут быть синтезированы и другими путями [36]. Взаимодействием $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с перекисью водорода получен пероксофторид циркония состава $\text{ZrO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [37]. В аналогичных условиях пероксофторидное соединение гафния не образуется.

Изучено взаимодействие тетрафторидов циркония и гафния с аммиаком. При взаимодействии безводных тетрафторидов образуются пентафторометаллаты аммония, а в случае гидратированных фторидов – гексафторометаллаты аммония [38]. В заводских условиях тетрафториды получают из водных растворов солей действием фтористоводородной кислоты

с последующим отфильтровыванием, сушкой и прокаливанием в токе газообразного HF.

Очистку ZrF_4 проводят перегонкой под разрежением, десублимат измельчают и поставляют для металлотермического восстановления в двойных полиэтиленовых мешках.

Разработано несколько методов получения особо чистых ZrF_4 и HfF_4 , в частности путем предварительной глубокой очистки исходных растворов с помощью ионного обмена и жидкостной экстракции, многократной перегонки тетрафторидов и их перегонки в присутствии веществ, поглощающих примеси, использования активных фторирующих реагентов (фторидов ксенона, азота), химического осаждения из газовой фазы. Для получения особо чистого ZrF_4 разработан метод объемной десублимации и вакуумной перегонки, эффективность которой повышается при введении добавок нелетучих фторидов некоторых металлов, а также при использовании насадки металлического циркония [39-42]. Многостадийная (от 4 до 12 циклов в зависимости от наличия и природы добавок) перегонка тетрафторида циркония позволяет проводить его очистку от гафния.

Новым способом разделения и очистки летучих фторидов обещает стать мембранное разделение [43]. Основная область применения тетрафторидов циркония и гафния – производство металлов. Получение циркония через его тетрафторид в полупромышленных масштабах описано в [44-46]. Они перспективны как компоненты стекол для волоконнооптических приборов (см., например, [47]).

Дифторид циркония был получен в довольно жестких условиях: путем восстановления тетрафторида атомарным водородом. Процесс проводили при 350°C в течение 2 – 4 ч [48].

ИК-спектры ди-, три- и тетрафторида циркония в матрицах изучены авторами [49].

Определены энтальпии образования газообразных фторидов гафния [50] и циркония [51]. Показано, что дифторид гафния имеет только моноклинную кристаллическую структуру.

Цирконий образует $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и NH_4ZrF_5 , сообщалось также о существовании $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$. Гептафтороцирконат кристаллизуется в кубической сингонии [52,53]. Его структура состоит из пентагонально-пирамидальных ионов ZrF_7^{3-} и тетрагональных ионов NH_4^+ . Гексафтороцирконат аммония при комнатной и близких к ней температурах кристаллизуется в ромбической сингонии. При 138 °C соединение испытывает фазовый переход [54]. Пентафтороцирконат аммония существует в виде трех модификаций и образует моногидрат [36], однако данные о фазовых переходах отсутствуют. Авторами [55,56] определены кристаллические структуры NH_2ZrF_5 и $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Стандартные энтальпии образования $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, NH_4ZrF_5 равны соответственно -3365, -2897, -2412 кДж/моль [57]. Термическое разложение $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ протекает в три стадии с экстремумами на кривых ДТА при 315, 365 и 435 °C и последовательным образованием $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, NH_4ZrF_5 и ZrF_4 [58]. Авторы [59] приводят заметно более низкие температуры разложения в изотермических условиях (212, 287 и 347 °C). На термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ накладывается его фазовое превращение: различные модификации разлагаются до пентафтороцирконата с разной скоростью.

Гафний образует такие же соединения, что и цирконий: $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$, NH_4HfF_5 и предположительно $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$. Кристаллическая решетка $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ – кубическая. Гексафторогафнат существует в двух модификациях: низкотемпературная ромбическая при 117 °C переходит в высокотемпературную [60, 61]. Обратный процесс, как и в случае $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, протекает более сложно. Если охлаждаемый образец содержит только высокотемпературную модификацию, то она может быть переохладена до комнатной температуры. Однако охлаждение смеси двух модификаций протекает с обратимым превращением. Фазовые переходы происходят при 140 и 240 °C с тепловыми эффектами при первом повышении температуры 5.8 и 4.9

кДж/моль [62]. Температуры разложения $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ до $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$, NH_4HfF_5 и HfF_4 , по результатам ДТА, составляют 300, 360 и 430 °C. Согласно [60], одним из промежуточных веществ при разложении является $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$.

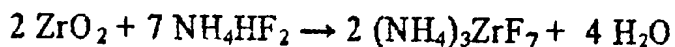
Стандартные энтальпии образования гепта-, гекса- и пентафторогафната составляют -3470, -2970 и -2465 кДж/моль [57].

Пиролиз $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_6$ во влажном воздухе сопровождается образованием HfOF_2 [63].

Описанные в литературе методы получения фтороцирконатов аммония основаны на упаривании водных растворов фторциркониевой кислоты с большим избытком фторида аммония по реакции:



а также на спекании оксида циркония с бифторидом аммония с последующим разложением фтороцирконатов аммония [64].



1.2. Свойства фторидов Sn и Pb

Олово образует большое число простых фторидов: SnF_2 , $\text{SnF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sn_3F_8 , Sn_7F_{16} , SnF_3 , $\text{Sn}_{10}\text{F}_{37}$, SnF_4 . В отличие от олова, у свинца их всего три – PbF_2 , PbF_3 и PbF_4 .

Дифторид олова – наиболее изученное из рассматриваемых соединений. Впервые он был получен Фреми еще в 1856 г. Дифторид олова – уникальное соединение как по своей структуре, так и по свойствам, которые обусловлены наличием у Sn(II) неподеленной электронной пары (НЭП). Известны три его полиморфные модификации: моноклинная α - фаза, орторомбическая β - фаза и тетрагональная γ - фаза [65].

Устойчивая при комнатной температуре моноклинная α - фаза содержит 4-членные кольца из октаэдров состава Sn_4F_8 [66, 67]. Атомы Sn в тетрамере характеризуются двумя типами координации: тетраэдрической из трех атомов F и одной собственной свободной пары электронов (Sn-F 2.102-2.156 Å) и октаэдрической из пяти атомов F и одной свободной пары электронов (Sn-F 2.048-2.276 Å). Каждый тетрамер связан еще с десятью тетрамерами более

слабыми взаимодействиями Sn-F (2.386-3.309 Å). Атомы F и свободные пары электронов Sn образуют примерно плотноупакованные слои, параллельные плоскости bc. Параметры моноклинной решетки: $a = 13.3532$, $b = 4.9073$ c $= 13.7860$, $\beta = 109.29^\circ$, $\rho(\text{изм}) 4.84 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{выч}) 4.88 \text{ г/см}^3$, $Z = 16$.

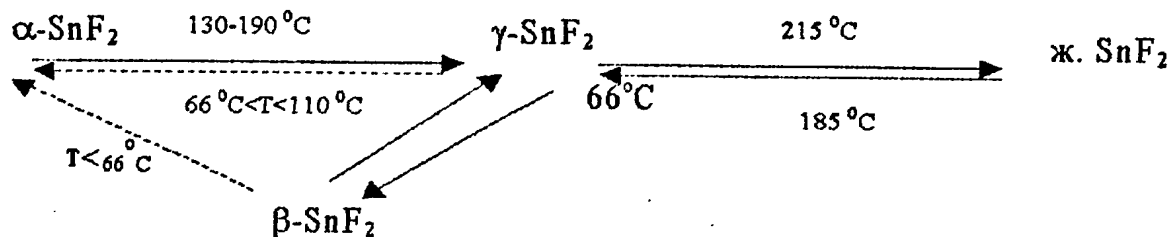
Фаза γ -SnF₂ была получена при нагревании α -SnF₂ свыше 180 °C. В структуре γ -SnF₂ атомы Sn располагаются в центрах бипирамид из 4 атомов F и неподеленной пары электронов (Sn-F 2.13;2.32 Å). Бипирамиды соединяются вершинами в 6-членные кольца состава Sn₆F₆ [68] аналогичные по строению кольцам из тетраэдров состава Sn₆O₆ в структуре кристобалита. Параметры решетки: $a = 5.0733$, $b = 5.0733$, $c = 8.4910$, $Z = 4$.

Фаза β -SnF₂ имеет следующую структуру: атомы Sn находятся в октаэдрическом окружении из пяти атомов F и неподеленной пары электронов (Sn-F 1.83-2.46 Å). Октаэдры соединяются вершинами в трехмерный каркас, родственный каркасу структуры SnO₂ (тип рутила) [68-70]. Параметры орторомбической решетки: $a = 4.9889$, $b = 5.1392$, $c = 8.4777 \text{ Å}$, $Z = 4$, $\rho(\text{изм.}) 4.82 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{выч.}) 4.79 \text{ г/см}^3$.

Моноклинная модификация SnF₂ отличается высокой подвижностью фторид-ионов по вакансиям V_F , что связано с высокой поляризуемостью ионов Sn²⁺ и слабой координацией с фторид-ионами [71]. Высокая электропроводность характерна и для γ - фазы. Основной вклад в электропроводность вносит ионная проводимость, обусловленная подвижными фторид-ионами [72].

Электролитические свойства SnF₂ зависят не только от его структуры, но и от способов получения и обработки образцов [73, 74]. В интервале температур от комнатной до $t_{пл}$ (215 °C) SnF₂ претерпевает два фазовых превращения [65]. Переход $\alpha \rightarrow \gamma$ наблюдается при 125-190 °C. Это фазовое превращение имеет первый порядок и зависит от температуры, давления и размера зерен (с уменьшением размера зерен температура $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода повышается). При охлаждении γ - фазы до 66 °C наблюдается фазовое превращение второго рода $\beta \rightarrow \gamma$.

Среднетемпературная α -фаза стабильна при температурах ниже 130°C [66]. Фаза β - SnF_2 метастабильна и претерпевает переход в α -модификацию. Скорость перехода зависит от температуры и давления. Высокотемпературная γ -фаза стабильна при температурах выше 190°C , метастабильна в интервале температур 66 - 190°C .



Фаз высокого давления при температурах до 700°C и давлениях до 58 кбар не обнаружено. Поскольку температура фазового перехода с ростом давления повышается быстрее, чем температура плавления, γ -фаза при давлениях выше 9 кбар не существует [65].

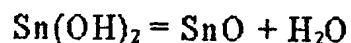
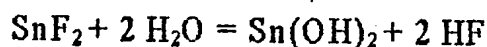
Фторид олова(II) кристаллизуется в виде бесцветных игол и плавится при температуре 215°C . Он имеет рекордный для фторидов интервал жидкофазного существования (215 - 853°C) и крайне низкое давление пара в точке плавления [1].

В литературе приводятся противоречивые сведения о величине энтальпии образования дифторида олова. В фундаментальных справочных руководствах эта величина отсутствует. Разброс величины энтальпии образования SnF_2 , приведенный в [75] составляет от -635 до -686 кДж/моль. В работах последних лет приведены следующие величины: [76] $\Delta H^\circ_{298} = -672$ кДж/моль, по данным [77, 78] $\Delta H^\circ_{298} = -676$ кДж/моль и [79] $\Delta H^\circ_{298} = -736$ кДж/моль. Видно, что расхождение значений энтальпии образования SnF_2 достигает нескольких десятков кДж/моль. Вследствие этого одной из задач настоящей работы явилось определение энтальпии образования фторида олова(II).

Термодинамические функции газообразных мономерных дифторидов олова и свинца рассчитаны в работе [80].

Фторид олова хорошо растворим в воде, фтористоводородной кислоте, безводном фтористом водороде и некоторых органических растворителях. Растворимость в воде при 25 °С составляет 63 г. SnF_2 /100 мл H_2O [75]. При изучении системы $\text{SnF}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$ методом изотермической растворимости отмечено существование трех твердых фаз: SnF_2 , $\text{SnF}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnF}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [81].

В водных растворах SnF_2 накладываются друг на друга процессы гидролиза и окисления. В процессе гидролиза SnF_2 образуется, как принято в [75], плохорастворимый Sn(OH)_2 , наблюдается помутнение, далее при отщеплении воды образуется SnO :



В присутствии кислорода в растворе происходит окисление Sn(II) до Sn(IV) [82].

В концентрированных водных растворах SnF_2 гидролизуетс с образованием оксигексафторида тетраолова(II) Sn_4OF_6 , кристаллизующегося в виде бесцветных игл [83]. Структура Sn_4OF_6 состоит из трехмерного полимерного каркаса, содержащего мостиковые атомы фтора и кислорода. Атомы олова локализованы в четырех различных позициях: одно - в тетрагонально-пирамидальном окружении ($\text{Sn-F} = 2.04\text{-}2.29 \text{ \AA}$), три остальных - в тригонально-пирамидальном окружении с двумя короткими связями Sn-F и одной короткой связью Sn-O .

При длительном стоянии растворов происходит смещение рН в кислую область и образование нерастворимых продуктов гидролиза. Так, рН свежеприготовленного 2 %-ного раствора SnF_2 составляет 2.90, спустя 25 ч - 2.38. Скорость гидролиза можно уменьшить путем введения в раствор глицерина или некоторых других веществ, хорошо растворимых в воде. Введение минеральных кислот предотвращает гидролиз [75]. Глицерин также предотвращает окисление Sn(II) до Sn(IV) .

Дифторид олова легко окисляется при нагревании на воздухе. Окисление SnF_2 происходит только в присутствии паров влаги: с сухим O_2 окисление не

наблюдалось [65]. Более того, даже в вакууме следы паров воды подвергают SnF_2 довольно интенсивному пирогидролиту, в результате которого образуется черный SnO . При нагревании на воздухе поверхность SnF_2 покрывается тонким слоем SnO_2 , который предотвращает дальнейшее окисление [84].

Взаимодействие SnF_2 с различными химическими реагентами наиболее быстро протекает около 150°C , в момент фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$, но завершается при температурах выше 230°C , т.е. выше точки плавления [84].

Исследованы Мессбауэровские спектры SnF_2 [85]. Обнаружено, что в газовой фазе существуют не только мономеры SnF_2 . В области температур от 520 K до 623 K имеются также Sn_2F_4 и Sn_4F_8 , которые при повышении температуры диссоциируют с образованием мономерных форм.

Хотя SnF_2 впервые был получен более 130 лет назад и выпускается в промышленных масштабах, его синтез и сейчас сопряжен с рядом трудностей (неустойчивость на воздухе, других окислительных средах и парах влаги), обуславливающих низкий выход и относительно высокую стоимость. Основной путь получения – взаимодействие SnO с фтористоводородной кислотой. Другие методы, например восстановление тетрафторида олова металлом (Sn) или термическое разложение некоторых соединений двухвалентного олова, имеют второстепенное значение.

В работе [75] говорится о получении SnF_2 при взаимодействии Sn с F_2 при 100°C . Однако это сомнительно, так как реакция должна идти до SnF_4 .

Дифторид олова может быть получен по реакции между металлическим оловом и безводным фтористым водородом. Но для этого требуется 8-12 ч выдержки в автоклаве при температуре $160\text{--}220^\circ\text{C}$ [87]. В работе [75] утверждалось, что SnF_2 образуется при смешении водного раствора NH_4F и раствора SnCl_2 , однако скорее всего продуктом реакции был NH_4SnF_3 . Известно существование других методов получения SnF_2 , как, например, восстановление SnF_4 с помощью Sn или термическое разложение некоторых оловосодержащих соединений [75], но все они имеют небольшое практическое значение.

Для получения SnF_2 с малым содержанием Sn(IV) (0.3-0.6 %) проводят электролиз 9-15 %-ного раствора HF при $t = 50-60^\circ\text{C}$ с Hg -катодом и анодом из металлического Sn (покрытого оловянной амальгамой). Амальгама препятствует образованию анодного шлама и окислению Sn(II) до Sn(IV) . Без амальгамного покрытия анода SnF_2 содержит 5-9 % Sn(IV) [75].

Принято считать, что наиболее удобен для применения в лабораторных условиях синтез SnF_2 , осуществляемый из оксида олова(II) в атмосфере азота [87]. Смоченный обескислороженной водой SnO нагревают в полиэтиленовом сосуде до температуры 60°C и смешивают с 10-15 %-ным избытком 48 %-ной фтористоводородной кислоты. После охлаждения кристаллический продукт сушат в атмосфере азота над смесью $\text{CaCl}_2 + \text{KOH} + \text{Mg(ClO}_4)_2$.

Прозрачные кристаллы моноклинной модификации выращивают из концентрированных водных растворов как выпариванием, так и медленным понижением температуры в диапазоне от 50 до 30°C . Однако методы получения SnF_2 из растворов имеют существенный недостаток, так как полученный SnF_2 может окисляться даже при незначительном содержании растворенного кислорода.

Специфика технологии олова и его соединений такова, что первичным продуктом переработки природного сырья является металл. Из него получают дихлорид, а уже из дихлорида - SnO или другие соединения, причем выход в готовые продукты падает по мере увеличения числа стадий переработки из-за высокой растворимости многих соединений Sn(II) , склонности Sn(II) окисляться до Sn(IV) атмосферным кислородом и гидролизироваться.

Анализ приведенных данных показывает, что имеющиеся методы синтеза либо многостадийны и связаны с низким выходом (использование цепочки $\text{Sn} \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnO}$ и водных растворов), либо требуют применения крайне неудобных в работе реагентов и повышенного давления (безводн.) HF и Sn .

Дифторид олова широко используется в качестве антикариесного препарата [88-90]. Компанией Проктер энд Гэмбл была разработана зубная паста, содержащая 0.4 % SnF_2 и получившая название Крест. Были

предприняты попытки использования дифторида олова и в качестве компонента фторофосфатных [91, 92] и фтороцирконатных стекол [93].

Существует несколько простых соединений, в которых олово находится в двух состояниях окисления. При высокотемпературном синтезе из SnF_2 и SnF_4 получен смешанный фторид олова Sn_2F_6 [94], в структуре которого отмечено образование двух типов октаэдров: Sn(II) ($\text{Sn-F} = 2.29 \text{ \AA}$) и Sn(IV) ($\text{Sn-F} = 1.86 \text{ \AA}$). Температура плавления составляет 690°C .

Структура Sn_3F_8 , полученного путем окисления SnF_2 в HF , состоит из октаэдра $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ и полимерной катионной цепи $\text{Sn}^{\text{II}}\text{-F}$ [95]. У олова(II) – пирамидальное окружение из трех мостиковых атомов F, которые связаны с Sn(IV) и другим атомом Sn(II) . Структура Sn_3F_8 может быть представлена как $(\text{SnF})_2[\text{SnF}_6]$. Позднее структура Sn_3F_8 была уточнена [96]. Параметры моноклинной решетки: $a = 5.209(1)$, $b = 5.320(1)$, $c = 12.485(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.38(2)^\circ$, $Z = 2$.

Дифторид образует моногидрат [97], сольваты (например, с уксусной кислотой $\text{SnF}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$) [98], смешанные соли типа $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$ [99, 100], Sn(NCS)F [101], многочисленные комплексные соединения и двойные соли. Он может образовывать и нестехиометрические соединения.

В [102] установлено образование производных пероксофторидов олова в растворах H_2O_2 состава $\text{M}_2[\text{SnF}_{6-n}(\text{OOH})_n]$, где $n = 1-5$.

Помимо Sn_4OF_6 существует оксифторид состава Sn_2OF_2 , который представляет собой соединение состава $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)\text{Sn}_2$. Атом Sn имеет активную НЭП и два типа координации: искаженный тетраэдр $\text{Sn(1)OF}_2\text{E}$ с E (E – НЭП) в вершине и тригональную бипирамиду $\text{Sn(2)O}_2\text{F}_2\text{E}$ с E в экваториальной плоскости. Две бипирамиды через ребро O-O образуют димер $\text{Sn(2)O}_2\text{F}_4\text{E}_2$, который через два атома фтора и один атом кислорода связан с атомом Sn(1) . В димере расстояния $\text{Sn-F} = 2.387 \text{ \AA}$, $\text{Sn-O} = 2.106 \text{ \AA}$ и угол $\text{FSnF} = 170.5^\circ$. Sn(1) имеет контакты с двумя атомами фтора (2.139 \AA) и с атомом кислорода (2.036 \AA) [103].

Путем кристаллизации из раствора HF, содержащего $[\text{SnF}_6]^-$ и Sn^{2+} , получено соединение Sn_7F_{16} ($\text{SnF}_4 \cdot 6\text{SnF}_2$), в котором отмечено наличие катиона $\text{Sn}_6\text{F}_{10}^{2+}$ в виде бесконечных слоев между которыми располагаются слегка искаженные октаэдры $[\text{SnF}_6]$ [104].

Дифторид свинца имеет две кристаллические модификации: $\alpha\text{-PbF}_2$ (ромбическая) и $\beta\text{-PbF}_2$ (кубическая). Параметры решеток: $\beta\text{-PbF}_2$ $a = 5.9285$, $\alpha\text{-PbF}_2$ $a = 3.8918$, $b = 6.4285$, $c = 7.6364$. Температура перехода из α - в β -составляет 312°C . По данным [105] дифторид свинца имеет пять модификаций: ϵ , δ , γ , β , α . Авторами [106] определена теплоемкость и энтальпия фазовых превращений α - и β -модификаций дифторида свинца.

Температура плавления 822°C , кипения – 1290°C . Растворимость в воде составляет 0.66 г/л. Растворимость в воде увеличивается при добавлении ионов F^- в связи с образованием комплексных анионов $[\text{PbF}_3]^-$ и $[\text{PbF}_4]^{2-}$. Устойчив в сухом воздухе при комнатной температуре. Во влажном воздухе при нагревании гидролизует до оксигалогенидов Pb_2OF_2 [107], $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{F}_2$.

Установлено, что кубический PbF_2 обладает большей проводимостью, чем ромбическая форма [108]. $\beta\text{-PbF}_2$ - ионный проводник со структурой типа флюорита. Проводимость в $\beta\text{-PbF}_2$ осуществляется как ионами, так и вакансиями фтора [109, 110]. При температурах выше 350 К превалирует ионная проводимость. Переход в состояние суперионной проводимости отмечен авторами [111] при 400 К, а авторами [112] при 712 К. По данным [113] электропроводность $\beta\text{-PbF}_2$ при 300 К составляет $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Наличие включений твердых оксидов в PbF_2 приводит к увеличению концентрации вакансий F^- и увеличению проводимости по иону F^- [114]. Кристаллы PbF_2 , активированные ионами РЗЭ, также обнаруживают высокую электропроводность ($\rho \sim 10^6\text{-}10^7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [115]. Изучено влияние температуры и давления на ионную проводимость PbF_2 [116].

Авторами [117, 118] изучены фотоэлектронные спектры и электронная структура кристаллов SnF_2 и PbF_2 . ИК-спектры SnF_2 и PbF_2 измерены [119].

Дифторид свинца может быть получен взаимодействием соединений Pb(II) с фтористоводородной кислотой. Описано получение кристаллов PbF_2 смешением водных растворов KF и $Pb(NO_3)_2$ [120].

PbF_2 применяется как твердый электролит, при изготовлении катодов в химических источниках тока [121], как компонент керамики, эмалей, лазерных материалов, расплавов для выращивания монокристаллов оксидов металлов, как материал оптических покрытий, в составе стекол [122, 123] в качестве флюса.

PbF_4 – бесцветные кристаллы тетрагональной сингонии ($a = 0.424$ нм, $c = 0.8030$ нм). Температура плавления $600^\circ C$, $\rho = 6.7$ г/см³. $\Delta H_{298}^\circ = -942.1$ кДж/моль. При нагревании разлагается с выделением фтора и фазы приблизительного состава PbF_3 , получен взаимодействием PbF_2 с F_2 .

Трифторид свинца образует тетрагональные кристаллы с плотностью более 7.0 г/см³.

Поведение олова (II) при комплексообразовании

1.2.1 Олово (II) в составе аниона

Атомы Sn(II) во многих кристаллических соединениях отличаются своеобразной координацией. Это объясняется способностью НЭП валентной оболочки занимать одно из координационных мест, обычно заполняемых тем или иным лигандом.

Применительно к Sn(II) оно подробно обсуждено Дональдсоном, позднее Кокуновым. Согласно Дональдсону [124], у Sn(II) может быть реализован один из четырех путей образования химических связей:

- за счет потери двух $5p$ -электронов и образования иона Sn^{2+}
- за счет участия двух $5p$ -электронов в образовании ковалентных связей
- за счет образования комплексных соединений путем гибридизации пустых $5p$ - и $5d$ -орбиталей (в качестве акцепторных)
- при перекрывании направленных орбиталей НЭП атома Sn с незаполненными орбиталями акцептора.

В комплексных соединениях Sn(II) основным структурным элементом является пирамидальный ион $[\text{SnI}_3]^-$.

В замороженных водных растворах фторостаннатов(II) щелочных металлов и аммония вне зависимости от их состава доминирует ион $[\text{SnF}_3]^-$ и практически отсутствует $[\text{Sn}_2\text{F}_5]^-$ [125].

Между поляризующей силой катиона во фторостаннатах MSnF_3 или MSn_2F_5 и химсдвигом на спектрах ЯГР ^{119}Sn существует линейная связь, т.е. чем больше оттягивается фтор щелочным металлом, тем слабее ковалентная связь между оловом и фтором и тем больше положительный химсдвиг [126].

Анионные комплексы могут содержать либо изолированные группы $[\text{SnF}_3]^-$, либо состоять из связанных посредством атомов фтора цепочек различной конфигурации, обычно содержащих фрагменты $[-\text{F}-\text{Sn}-\text{F}-]$.

При изучении систем $\text{MF}-\text{SnF}_2-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+, \text{Ti}^+, \text{Rb}^+$) выделены твердые фазы состава: MSnF_3 и MSn_2F_5 [127-129]. Аналогичные соединения были получены при изучении диаграмм плавкости $\text{MF}-\text{SnF}_2$ [130].

Трифторостаннат аммония кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами решетки $a = 11.66$, $b = 6.507$, $c = 6.859$; $\beta = 125.0^\circ$, $Z = 4$ р(изм). 2.99 г/см^3 , $\rho(\text{выч}) 3.04 \text{ г/см}^3$ [124]. Водородные связи в NH_4SnF_3 сильнее, чем в $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$. Три дальних атома Н располагаются под углом 109.5° . В целом SnF_3^- группы связываются через ионы NH_4^+ с образованием трехмерной структуры.

Трифторостаннат аммония стабилен на воздухе. При нагревании до $165-210^\circ\text{C}$ разлагается на NH_4F и SnF_2 . Хорошо растворим в воде и фтористоводородной кислоте, не растворяется в органических растворителях. Растворимость в воде при $25, 40$ и 60°C составляет $59, 74$ и 78 г/100 мл ; в 0.1 н растворе HF - соответственно $59, 65$ и $79 \text{ г/100 мл H}_2\text{O}$ [124]. Разбавленные растворы NH_4SnF_3 почти не гидролизуются и устойчивы по отношению к окислению воздухом.

NH_4SnF_3 получен растворением SnF_2 в небольшом избытке раствора NH_4F или растворением свежевыпавшего гидроксида Sn(II) в растворах NH_4HF_2 . Термический синтез NH_4SnF_3 осуществляют путем сплавления оксида

олова(II) и NH_4HF_2 , однако в этом случае необходимо соблюдать температурный режим.

В системе $\text{SnF}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ помимо NH_4SnF_3 образуется $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$. Соединение состоит из шестиугольных бесцветных пластин. Параметры моноклинной решетки $a = 10.247$, $b = 4.263$, $c = 7.40 \text{ \AA}$, $Z = 2$, $\rho(\text{изм}) 3.55 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{выч}) 3.42 \text{ г/см}^3$ [131].

В анионе $[\text{Sn}_2\text{F}_5]^-$ имеются два сорта атомов Sn(II). В одном случае у Sn - тригонально-пирамидальное окружение из атомов F с расстояниями Sn-F = 2.011 и 2.086 Å. В другом – пентагонально-пирамидальное типа SnF_4E с одной короткой связью (Sn-F = 2.001 Å) и тремя промежуточными (2.163-2.341 Å) [132].

На сухом воздухе $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ стабилен и негигроскопичен. При нагревании до 160-200 °C разлагается на NH_4F и SnF_2 . ЯМР спектры $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ изучены [133].

$\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ растворим в воде и растворах фтористоводородной кислоты. Не растворяется в обычных органических растворителях. Растворимость в воде составляет при 25, 40 и 60 °C 4.4, 6.4, 10.6 г/ 100 мл, в 0.1 н растворе HF растворимость составляет 8.6, 9.3 и 10.5 г/ 100 мл. Разбавленные растворы слабо подвержены гидролизу и устойчивы по отношению к кислороду воздуха [124].

Установлено, что $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ и TlSn_2F_5 являются хорошими ионными проводниками, имеющими электропроводность при 25 °C $7 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [134]. Проводимость KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 при 20 °C составляет $5 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [135, 136]. Вклад электронной составляющей в электропроводность соединений незначителен благодаря высокой степени ионности связи Sn-F.

Строение MSn_2F_5 , где $\text{M}^+ = \text{K}$ [137], Rb, NH_4 , Tl было изучено авторами [131].

Еще лучшим проводником по иону фтора оказался PbSnF_4 . Электропроводность при 100 °C составляет $10^{-1} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Исследование соединений состава MSnF_4 ($\text{M} = \text{Pb, Sr, Ba}$) показало, что структуры построены из

чередующихся слоев (MF^+) и (SnF^+) , связанных слоем из ионов F^- . Межатомные расстояния Sn-F, Pb-F, Ba-F составляют 0.208; 0.250 и 0.267 нм [138].

Тетрафторостанная свинца имеет четыре аллотропические модификации: α , β , β' , γ . Фаза α - при 80 °C необратимо переходит в β - фазу, обратимые переходы $\beta \leftrightarrow \beta'$ и $\beta' \leftrightarrow \gamma$ происходят при 250 и 380 °C. Температура плавления $PbSnF_4$ 390 °C. Все фазы имеют структурный тип флюорита. Фаза α - при 20 °C имеет псевдоромбическую симметрию с $a = 4.204$, $b = 4.205$, $c = 11.414$, γ 91.34 °. β - фаза при 85 °C обладает тетрагональной симметрией с $a = 4.216$, $c = 11.407$. При медленном охлаждении до 20 °C из β - фазы образуется α - фаза с моноклинной симметрией $a = 4.193$, $b = 4.193$, $c = 22.83$, γ 91.54. Фаза β' -, полученная закалкой от 370 до 20 °C, обладает тетрагональной симметрией [139]. Высокотемпературная γ - модификация имеет кубическую структуру типа флюорита.

Фаза α - имеет тетрагональную симметрию. Параметры решетки: $a = 4.2196$, $c = 11.415$. В диапазоне 260 – 290 °C α - фаза претерпевает фазовый переход 1-го рода в β -фазу. Фаза имеет тетрагональную структуру $a = 16.834$, $c = 23.063$. В интервале температур 350 – 390 °C происходит переход $\beta \rightarrow \gamma$. Фаза γ -, стабильная при температурах выше 390 °C, имеет кубическую решетку с параметрами $a = 6.050$ [140]. Все фазы могут быть закалены и долго существовать при комнатной температуре.

Параметры ромбической решетки $PbSnF_4$, синтезированного гидротермальным методом: $a = 22.845$, $b = 5.850$, $c = 6.021$, $Z = 8$, ρ (выч) 6.63 г/см³ [141]. Авторами [142] высказано предположение о том, что высокая подвижность ионов F^- , а следовательно, и высокая ионная проводимость, являются результатом высокой плотности вакансий в ионной подрешетке. Увеличение давления вызывает сильное уменьшение анионной удельной электропроводности [143].

Изучена система PbF_2 - SnF_2 [144]. При молярной доле SnF_2 0.45 – 0.55 образуется несколько фаз [145]. Термические свойства $PbSnF_4$ изучены [146].

$PbSnF_4$ получают осаждением из водных растворов соответствующих

нитратов и фторидов, либо твердофазными синтезами из фторидов во фторирующей атмосфере [147-149]. Описаны попытки получения тетрафторостанната свинца из расплава или из водных растворов при высоких температурах [150-152]. Во всех случаях PbSnF_4 был получен в виде мелкокристаллического порошка или очень тонких (0.1 мм) монокристаллических пластин. Лишь в результате исследований кристаллизации PbSnF_4 методом гидротермального синтеза в условиях постоянного вертикального градиента температур получены крупные кристаллы тетрафторостанната свинца [153].

ЯГР методом исследованы PbSnF_4 и BaSnF_4 [154]. Строение и ионная проводимость BaSnF_4 изучены авторами [155].

Суперионные проводники находят многочисленные применения, например, в качестве твердых электролитов в аккумуляторах, в гальванических ячейках для аналитического определения O_2 и CO_2 .

1.2.2. Олово(II) в составе катиона

При взаимодействии с соединениями, являющимися сильными акцепторами фтора, SnF_2 может образовывать комплексные фториды иного типа, входя в состав катиона. В качестве противоиона здесь выступает, как правило, однозарядный анион.

По данным рентгеноструктурных исследований катионные фторидные частицы являются полимерными, что отличает их от анионных, которые могут существовать и в мономерной форме. Подобные соединения образуются с SnF_2 , ZrF_4 , AsF_3 , SbF_3 и SbF_5 . Первоначально полагали, что в их состав входит свободный катион Sn^{2+} . Однако, величина изомерного сдвига свидетельствует, что они содержат катионы $(\text{Sn-F})_n^{n+}$ или $(\text{Sn}_n\text{F}_{2n-1})^+$. Катионные комплексы сохраняют основными структурными элементами тригональную пирамиду SnF_3E и тригональную бипирамиду SnF_4E .

Установлено, что катионные комплексы олова (II) образуются в сильноокислой среде. В этих условиях равновесие $\text{SnF}_3^- = \text{SnF}_2 = \text{SnF}^+ = \text{Sn}^{2+}$ смещено в сторону образования Sn^{2+} .

Получены соединения $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}][\text{TiF}_6]$ [156] и $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}][\text{NbOF}_5]$ [157]. При исследовании строения $\text{SnF}_2 \cdot \text{AsF}_3$ установлено, что оно состоит из дискретных циклов $(\text{Sn}-\text{F})_3^{3+}$ и анионов AsF_6^- [158].

Иное строение имеет соединение $\text{Sn}[\text{SbF}_6]2 \cdot 2\text{AsF}_3$ [159].

Электролизом водного раствора H_2SiF_6 с анодом из Sn и ионообменной диафрагмой дает $(\text{Sn}_3\text{F}_3)\text{SiF}_6$, который может быть выкристаллизован из раствора [160].

В системе $\text{SnF}_2 - \text{ZrF}_4$ выделены два соединения состава: $2\text{SnF}_2 \cdot \text{ZrF}_4$ и $\text{SnF}_2 \cdot \text{ZrF}_4$ [161]. По отношению к SnF_2 соединения отличаются большей устойчивостью к окислению и меньшей кислотностью растворов. Соединение состава $2\text{SnF}_2 \cdot \text{ZrF}_4$ можно получить как выпариванием водных растворов, так и сплавлением.

SnZrF_6 был получен осаждением из растворов или спеканием эквимольных количеств SnF_2 и ZrF_4 . В 50 мл горячей (82°C) дистиллированной обескислороженной воды растворяли 0.1 моль фторида олова (II) и 0.1 моль фторида циркония (IV), получали $\text{SnF}_2 \cdot \text{ZrF}_4$ охлаждением полученного раствора. Выход SnZrF_6 составил 87-93 %. Термический синтез: при быстром нагревании в стехиометрическом соотношении порошкообразных SnF_2 и ZrF_4 в платиновом тигле до плавления, и последующем медленном охлаждении образуется $\text{SnF}_2 \cdot \text{ZrF}_4$, при этом выход составляет 100 % от теоретического. Величина загрузки тигля 0.1 моль SnF_2 и ZrF_4 .

Авторами [162] изучен процесс стеклообразования в системе $\text{ZrF}_4 - \text{SnF}_2$ при осуществлении высокотемпературных синтезов.

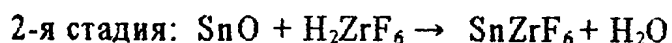
В недавней работе [163] изучены системы $\text{ZrF}_4 - \text{SnF}_2$, $\text{HfF}_4 - \text{SnF}_2$. Синтез стекол проводили из смеси фторидов при 670-1070 К. Их получали методом быстрой закалки между двумя металлическими пластинами или отливом в латунные формы. Операции отлива проводили в атмосфере сухого азота в боксе. В системе $2\text{ZrF}_4 - \text{SnF}_2$ область стеклообразования ограничена 30-65 мол. % ZrF_4 и 70-35 мол. % SnF_2 . С уменьшением концентрации SnF_2

температура стеклообразования линейно растет. При больших концентрациях SnF_2 сам может выступать в роли стеклообразователя.

Чувствительный к окислению и более дорогой способ синтеза $\text{SnF}_2 \cdot \text{ZrF}_4$ был осуществлен в две стадии из водного раствора по следующей схеме:



(рекомендуемая температура 50 – 60 °C, соотношение $\text{ZrO}_2:\text{HF}$ составляет от 1.25:1.00 до 1.5:1.0),



(рекомендуемая температура 40-80 °C).

По данным [161] SnZrF_6 – вещество серовато-белого цвета. Пикнометрическая плотность составляет 5.48 г/см³. Он стабилен в растворе в течение 4 ч при температуре 24 °C, но при большем времени подвергается гидролизу и окислению. При снижении температуры до 12 °C гидролиз замедляется, раствор стабилен в течение 24 ч. Чем выше концентрация соединения в водном растворе, тем ниже pH раствора, что является следствием соблюдения постоянства константы равновесия гидролиза.

SnZrF_6 и Sn_2ZrF_8 – используются как антикариесные средства, производятся фирмой Ventron (США).

1.3 Свойства фторида и гидродифторида аммония

Система NH_3 – HF содержит несколько соединений, важнейшими из которых являются NH_4F и NH_4HF_2 .

Фторид аммония – бесцветное кристаллическое вещество, слабо поглощающее пары влаги. При обычных условиях образует гексагональную кристаллическую решетку, которая имеет следующие параметры: $a = 4.439$, $c = 7.165$, $Z = 2$, $\rho(\text{изм}) 1.002$, $\rho(\text{выч}) 1.006$ г/см³. [164, 165].

По кристаллической структуре NH_4F выделяется из других галогенидов аммония, которые имеют кубическую ячейку. Это отличие вызвано дополнительными водородными связями, в которых участвуют атомы азота и фтора. В структуре NH_4F атомы азота занимают позиции как в кубической гранецентрированной решетке, атомы фтора заполняют половину

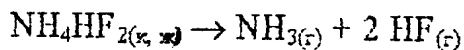
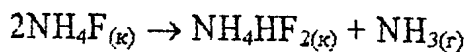
тетраэдрических пустот, а атомы водорода находятся между атомами азота и фтора. Это единственная аммонийная соль, у которой координационное число равно числу нормальных водородных связей [166].

ИК-спектры и структура NH_4F подробно обсуждены авторами работы [167].

Помимо гексагональной фазы (I) NH_4F известны фазы высокого давления, обзор которых был проведен авторами [168, 169]. Если у фазы NH_4F I наблюдается почти идеальная тетраэдрическая координация, то при переходе к фазе NH_4F II, происходит искажение этой координации [170]. Фаза NH_4F IV имеет структуру типа NaCl ($a = 5.77$ при 180°C), а фаза NH_4F III – как бы две структуры сфалерита, помещенные одна в другую, с заполнением вакантных узлов решетки.

При комнатной температуре переход NH_4F I в NH_4F II происходит при давлении 3.8 кбар, переход в NH_4F III – при 11.5 кбар [169]. При нагревании закаленной при 77 К фазы NH_4F II до 220-240 К она превращается в NH_4F V. Из закаленной фазы NH_4F III выделены еще две метастабильные модификации – NH_4F VI (переход при 115 К) и NH_4F VII (при 200 К) [169].

Фторид аммония плавится только под давлением. При нагревании разлагается:



Давление разложения достигает атмосферного при 168°C . Разложение NH_4F протекает и в его водных растворах, поэтому получить NH_4F выпариванием невозможно.

Температура кипения NH_4F неизвестна. При температурах выше 109°C (эвтектическая точка $\text{NH}_4\text{F} - \text{NH}_4\text{HF}_2$) разложение может сопровождаться плавлением.

Фторид аммония хорошо растворим в воде, в жидком безводном фтористом водороде и во фтористоводородной кислоте и плохо растворим в органических жидкостях. Растворимость в воде при 25°C равна 45.38 мас. %.

Фторид аммония образует моногидрат, устойчивый лишь при низких температурах. При температурах от -30 до -40 °C $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ образует гексагональные кристаллы с параметрами $a = 0.438$, $c = 0.712$ нм. Фаза может содержать до 24.5 мол. % избыточного NH_4F , что вызывает увеличение параметров решетки [52].

Близкое по составу к моногидрату соединение $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ получено высаливанием этанолом из насыщенного раствора NH_4F в H_2O_2 [171].

Фторид аммония образует несколько двойных солей. Так, в системе $\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ образуется $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{NH}_4\text{NO}_3$ [172, 173].

В химических реакциях NH_4F могут проявляться как восстановительные свойства аммония (в реакциях с сильными окислителями), так и свойства фторид-иона или фтористого водорода (в реакциях с простыми веществами, оксидами, гидроксидами, некоторыми галогенидами и солями кислородсодержащих кислот).

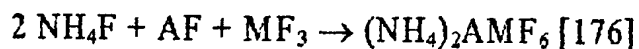
Так, при взаимодействии NH_4F с XeF_2 , XeF_6 и KrF_2 образуются N_2 , HF и Xe или Kr , в некоторых случаях NF_3 [174, 175].

Те же реакции в присутствии металлов или фторидов металлов приводят к образованию фторометаллатов аммония. Селективное взаимодействие аммония, содержащегося в NH_4F , возможно при контакте последнего с фтором и галогенфторидами.

Наиболее многочисленными специфическими реакциями NH_4F являются процессы присоединения NH_4F к фторидам и оксифторидам с образованием фторо- и оксофторометаллатов аммония. Менее специфичны, но также многочисленны реакции фторирования в растворах, которые часто протекают с образованием труднорастворимых фторидов металлов. В реакциях присоединения NH_4F могут участвовать дифториды, трифториды, тетрафториды, пентафториды, гексафториды [165]. Можно полагать, что фториды всех переходных металлов со степенью окисления $2+$ и выше, а также высшие фториды непереходных элементов III-V групп Периодической системы способны участвовать в таких реакциях. В полной мере это относится, как

следует из предыдущих разделов литературного обзора, ко фторидам металлов IV группы Периодической системы.

Подобные процессы свойственны и оксифторидам, так как известны многочисленные оксофторометаллаты переходных металлов V-VII групп и актиноидов. Наконец, NH_4F может присоединяться ко фторометаллатам и участвовать в сложных реакциях типа:



Реакции присоединения NH_4F к фторидам металлов обычно протекают с выделением тепла. Присоединение может протекать по трем основным схемам: при взаимодействии газообразного фторида и кристаллического NH_4F , взаимодействии кристаллических реагентов и взаимодействии кристаллического фторида или его раствора с раствором NH_4F . Наименее изучено взаимодействие газообразных фторидов с NH_4F .

Шире представлена группа реакций с участием органических растворов фторидов металлов или сольватов этих фторидов. Как правило, эти реакции используют для проведения экстракции металлов из органических растворов.

Еще одна немногочисленная подгруппа реакций присоединения — непосредственное взаимодействие простых кристаллических фторидов. Такие реакции начинаются, как правило, при 80-85 °C, реже — при более низких температурах. Вероятнее всего, они протекают стадийно, поскольку некоторые фторометаллаты аммония могут при контакте с NH_4F образовывать более насыщенные по NH_4F соединения. Например, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ при 90-95 °C взаимодействуют с NH_4F переходя в $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$. Присоединение NH_4F может происходить и из газовой фазы.

Твердофазные процессы при низких температурах идут с малой скоростью и требуют длительного контактирования реагентов. Поскольку повышение температуры в обычных условиях вызывает термическое разложение NH_4F , эти процессы проводят в замкнутом объеме, иногда после спрессовывания смеси реагентов.

Значительно быстрее образование фторометаллатов из простых фторидов протекает в растворах или в присутствии растворителей. Наиболее удобным и широко распространенным растворителем является вода. Изучено, в частности, равновесие в системах $MF_n-NH_4F-H_2O$, где MF_n – CuF_2 , BeF_2 , ZnF_2 , AlF_3 , GaF_3 , InF_3 , CeF_4 , SnF_2 , CoF_2 , NiF_2 , UF_4 [165]. Как правило, увеличение концентрации NH_4F приводит к возрастанию растворимости фторидов. Еще один путь увеличения растворимости и скорости растворения – повышение температуры. Из-за термической неустойчивости NH_4F и для расширения возможностей метода повышение температуры требует одновременно и повышения давления, то есть проведения синтеза в гидротермальных условиях.

Реакции фторирования можно разбить на три подгруппы: реакции осаждения из растворов, растворения и реакции в растворах.

Осаждению труднорастворимых фторидов действием растворов NH_4F посвящено большое число работ. Меньше изучены процессы взаимодействия растворов NH_4F с металлами и оксидами [165].

Некоторые оксиды фторируются водными растворами NH_4F при низких температурах (Al_2O_3 , SiO_2). Растворы NH_4F при 450-700 °C и давлении 800-3000 атм могут быть использованы для получения монокристаллических TiO_2 , ZrO_2 , и HfO_2 [177]. Наиболее детально изучена растворимость рутила [178]. Следует отметить еще одну группу реакций, в которых NH_4F ведет себя с отклонением от общих закономерностей. Это фторирование оксидов РЗЭ, которое при недостатке фторирующего реагента может протекать с образованием аммиакатов. Здесь поведение NH_4F и NH_4HF_2 сильно отличается. Реакции необычны и тем, что аммиакаты при разложении легко вступают во взаимодействие с непрореагировавшими Ln_2O_3 , образуя оксифториды состава $LnOF$ [165].

NH_4HF_2 – бесцветное кристаллическое вещество, не имеющее запаха. Считается гигроскопичным, хотя и не образует кристаллогидратов. Важную роль здесь играет степень дисперсности: застывший расплав NH_4HF_2 не гигроскопичен.

Гидрофторид аммония образует ромбическую кристаллическую решетку с параметрами: $a = 8.40$, $b = 8.16$, $c = 3.67$; $Z = 4$, $\rho(\text{выч}) = 1.505 \text{ г/см}^3$ [165]. По структуре NH_4HF_2 близок к гидрофторидам щелочных металлов. Группы NH_4^+ связаны с атомом фтора водородными связями, причем каждый атом водорода образует две водородные связи с атомами азота и одну – с другим атомом фтора. Каждая группа NH_4^+ соседствует с двумя тетраэдрами из атомов фтора с расстояниями N-F 0.2822 и 0.2797 нм. В структуре NH_4HF_2 содержатся два различных по геометрии иона HF_2^- с примерно одинаковыми расстояниями F-H-F (0.2272 нм). Оба иона окружены 8 атомами водорода в виде искаженных тетраэдров.

Температура плавления NH_4HF_2 составляет 126.45°C . Энтальпия плавления $19.096 \pm 0.008 \text{ кДж/моль}$ [179].

Для NH_4HF_2 характерно наличие большого термического эффекта предплавления (0.435 кДж/моль). Температура кипения NH_4HF_2 (разложения расплава на газообразные NH_3 и HF) составляет 239.5°C .

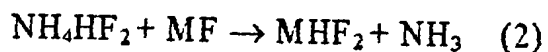
“Пары” NH_4HF_2 состоят в основном из HF и NH_3 .

Гидрофторид аммония хорошо растворим в воде, безводном HF и во фтористоводородной кислоте. При 25°C растворимость в воде составляет 41.50 мас. %. Предполагается, что при растворении в воде NH_4HF_2 частично диссоциирует до NH_4F и HF . Растворимость NH_4HF_2 в органических растворителях значительно ниже, чем в воде, поэтому многими из них он может высаливаться из водных растворов.

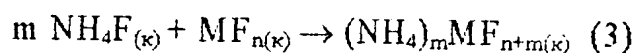
В химических реакциях NH_4HF_2 проявляет либо восстановительные свойства аммония, либо свойства фторид-иона и фтористого водорода. Реакции присоединения NH_4HF_2 делятся на две группы: присоединение NH_4F с образованием фторметаллатов аммония



и присоединения HF с образованием гидрофторидов щелочных металлов



Реакции, протекающие по схеме (1), отличаются от реакций с участием NH_4F



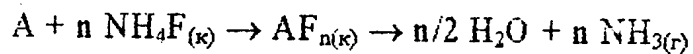
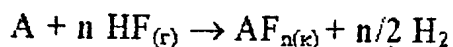
тем, что первые протекают с выделением газообразного HF и имеют меньший тепловой эффект.

Присоединение NH_4HF_2 может протекать по тем же схемам, что и присоединение NH_4F : при взаимодействии газообразного фторида и кристаллического NH_4HF_2 , взаимодействии кристаллических реагентов и взаимодействии в водном растворе NH_4HF_2 , но к этим схемам добавляется еще одна – взаимодействие в расплаве.

Однако наиболее специфичными для NH_4HF_2 являются реакции фторирования. Так, расплавленный NH_4HF_2 – более энергичный фторирующий реагент, чем газообразный HF . Это подтверждается более глубоким фторированием и большей скоростью в случае NH_4HF_2 . При использовании HF многие процессы фторирования оксидов можно остановить на стадии образования оксифторидов, а в случае NH_4HF_2 стадию образования оксифторометаллатов легко проскочить.

С высоким тепловыделением NH_4HF_2 должен фторировать Al , PЗЭ , Si , некоторые переходные металлы [165].

Реакции фторирования простых веществ описываются в общем виде уравнениями:



(A – простое вещество)

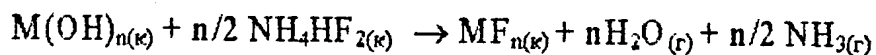
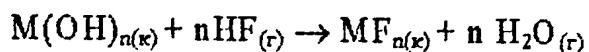
Многие реакции останавливаются на стадии образования низших фторидов. Но могут протекать и с образованием фторометаллатов.

Полученные в ходе взаимодействия продукты могут растворяться в расплавленном NH_4HF_2 . Так ведут себя ниобий и тантал. По данным [180], реакции протекают с образованием на промежуточной стадии $\text{NbH}_{0.3}$ и $\text{TaH}_{0.3}$, а

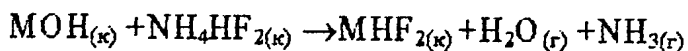
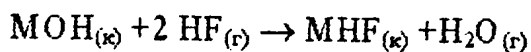
затем с полным растворением металлов. Реакции металлов IV группы Периодической системы с NH_4HF_2 не описаны.

Существенно более широк перечень изученных реакций фторирования оксидов и гидроксидов [165]. Описаны реакции NH_4HF_2 с карбонатами, оксалатами, ацетатами, нитратами, некоторыми сульфатами, хлоридами, фосфатами, силикатами, ванадатами, ниобатами, танталатами, молибдатами, вольфраматами и веществами других классов [181]. Небольшое число исследований процессов фторирования с помощью NH_4HF_2 и NH_4F посвящено реакциям с участием оксифторидов.

Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также бериллия и магния могут участвовать в реакциях:

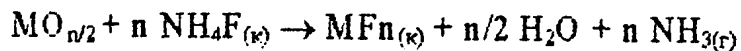
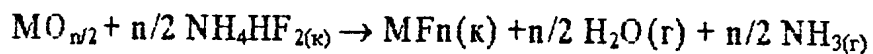
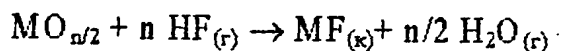


Помимо простых фторидов в случае щелочных металлов могут образовываться и гидрофториды:



Все они термодинамически вероятны.

Еще большей вероятностью характеризуются реакции фторирования оксидов:



Практическому поведению и исследованию реакций NH_4HF_2 с оксидами посвящено значительно больше работ, чем термодинамическим расчетам. Реакции с участием NH_4HF_2 и оксидов можно разбить на четыре группы: "твердофазные" реакции, реакции с расплавленным NH_4HF_2 , реакции с

“газообразным” NH_4HF_2 и реакции в растворах. Хотя термин “твёрдофазные” и применяется ко многим процессам с участием NH_4HF_2 , в действительности они в подавляющем большинстве случаев протекают с образованием жидких фаз. Более того, реакции оксидов интенсифицируются при плавлении NH_4HF_2 . С расплавленным NH_4HF_2 быстро реагируют, например, ZnO , P_2O_5 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , WO_3 , оксиды РЗЭ.

В заключение обзора литературы можно констатировать следующее:

- реакции гидродифторида аммония с металлами IV группы могут быть вполне вероятными;

- следует ожидать, что продуктами реакций гидродифторида аммония с металлами IV группы являются фторометаллаты аммония, которые при нагревании претерпевают термическое разложение до простых фторидов металлов;

- степень окисления металлов в продуктах фторирования предсказать затруднительно, хотя можно допустить, что в определенных условиях она может достигать 4+;

- вероятность ряда реакций может быть оценена путем термодинамического расчета, поскольку известны термодинамические функции предполагаемых участников этих реакций;

- литературные данные по энтальпии образования дифторида олова противоречивы и ненадежны; сведения о реакционной способности дифторида олова неполны и не позволяют судить о нем как о фторирующем реагенте;

- получение тетрафторидов циркония и гафния – одна из важных стадий их технологии, производство дифторида олова ведется в промышленных масштабах, разработаны технологические приемы переработки природного титанового сырья до металла с помощью фторирования.

Поскольку экспериментальных сведений о взаимодействии титана, циркония, гафния, олова и свинца с гидродифторидом аммония отсутствуют, а эти процессы могут быть использованы для получения фторидов, очевидна необходимость восполнения пробела.

Глава 2. Методическая часть

2.1. Характеристика исходных веществ и реактивов, используемых в работе

Характеристика используемых в работе веществ и реактивов приведена в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика исходных веществ и реактивов

Вещество	ГОСТ или ТУ	Марка	Содержание, (конц.) мас. %
Неорганические вещества			
Простые вещества			
I ₂	ГОСТ 4159-64	Ч	99.5
Sn (гранулир.)	ТУ 6-09-2704-78	ЧДА	99.5
Pb (гранулир.)	ТУ 6-08-3523-80	Ч	99.5
Al (фольга)	Пищевая		
Al (гранулир.)	ТУ 6-09-3742-74	ЧДА	99.8
Nb	Фольга		
Ta	Конденсаторные таблетки		
Cr	Электролитический		
V	Электролитический		
Si	Полученный восстановлением SiHCl_3		
Ti	Крупка		
Ti	Стружка		
H ₂	Полученный действием HF на Al		
Zr			

Кислоты и щелочи			
HF	ТУ 6-09-3401-88	ОСЧ	50-55
HNO ₃	ГОСТ 4461-67	Ч	61-68
HCl	ГОСТ 3118-77	ХЧ	35-38
H ₂ SO ₄	ГОСТ 4204-77	Ч	
KOH	ТУ 6-09-2540-72		
NH ₄ OH	ГОСТ 3760-79	ЧДА	25
H ₂ C ₂ O ₄	ГОСТ 22180-76	Ч	
Соли и оксиды			
NH ₄ HF ₂	ГОСТ 9546-75	ЧДА	99.0
NH ₄ F	ГОСТ 4518-75	ЧДА	98.5
SnCl ₂ ·2H ₂ O	ГОСТ 4136-78	ЧДА	97
ZrF ₄ ·3H ₂ O	ТУ 6-09-03-213-77	Ч	
CaWO ₄	ТУ 6-09-1286-71	Ч	
Nb ₂ O ₅			98.40
Ta ₂ O ₅	ТУ 6-09-20-108-77	ОСЧ 7-3	99.15
Sc ₂ O ₃	ТУ 95.148-77	ОС- 99.9	98.9-99.9
Na ₂ CO ₃	ГОСТ 83-79	Ч	99.8
Органические вещества			
Ацетон	ГОСТ 2603-71	ЧДА	99.5
Этанол	ТУ 6-09-4512-77	ОСЧ	99.8
Гидроксиламин	ГОСТ 7298-79	ЧДА	

Синтез оксида олова

Оксид олова(II) получали из хлорида олова(II) через гидроксид $\text{Sn}(\text{OH})_2$, который при длительном нагревании в водном растворе дегидратирует с образованием сине-черной модификации SnO .

Продажный препарат $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в минимальном количестве воды и добавляли 25 %-ный раствор NH_4OH до $\text{pH} = 9.5$, что являлось условием полноты осаждения гидроксида олова. Полученный осадок промывали дистиллированной водой для удаления из системы ионов NH_4^+ и Cl^- , что позволило избежать образования красной формы SnO . Затем суспензию $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в течение 4 -5 часов нагревали на соляной бане ($t = 110^\circ\text{C}$). При этом выделялся оксид олова черного цвета, который очищали многократным промыванием водой и высушивали при 110°C .

Состав оксида подтвержден данными рентгенофазового и химического анализов.

$\text{Sn}(\text{II})$

Найдено, мас. %: 88.0

Вычислено, мас. %: 88.12

Основные параметры синтеза представлены в табл. 2.

Таблица 2. Основные параметры синтеза SnO

Масса исходного $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г	Объем NH_4OH , мл	Масса полученного SnO , г	Содержание Sn^{2+} в оксиде, мас. %	Выход по олову, %
48	85	23.8	88.1	83
65	110	36.5	87.9	94
60	100	30.0	87.9	81
Средний				86

Синтез фторида олова(II)

В качестве исходных веществ для получения дифторида олова были выбраны оксид олова(II) и 46 %-ный раствор HF. Оксид олова SnO растворяли в концентрированной фтористоводородной кислоте в присутствии металлического олова. Реагенты были взяты в соотношении $\text{SnO}:\text{HF} = 1.0:2.5$, что обуславливало 25 %-ный избыток HF для предотвращения процесса гидролиза. Оксид вносили небольшими порциями при перемешивании и охлаждении льдом. Раствор отфильтровывали и упаривали на водяной бане до появления кристаллов, после чего раствор охлаждали, выделившиеся кристаллы отделяли, промывали этиловым спиртом, высушивали и перетирали в порошок. Оставшийся SnF_2 высаливали из маточного раствора ацетоном. Для предотвращения окисления в раствор помещали металлическое олово. Состав одной из граммовых партий продукта таков:

Sn(II) F

Найдено, мас. %: 75.1 25.4

Вычислено, мас. %: 75.74 24.25

Основные параметры синтеза SnF_2 в несколько больших количествах представлены в табл. 3.

Таблица 3. Основные параметры синтеза SnF_2

Масса SnO, г	Объем HF, мл	Масса SnF_2 , г	Содержание Sn(II), %	Выход по олову, %
30	25	23.7	74.8	68
25	21	21.2	75.1	73
Средний				70.5

Как видно из результатов, представленных в табл. 3, сравнительно низкий выход продукта обусловлен невозможностью получения чистого продукта при глубоком упаривании, поскольку часть SnF_2 оставалась в растворе. Содержание

олова(II) в полученном продукте составило 74.8-75.1 мас. % (расчетное 75.7 мас. %). Рентгенофазовый анализ показал, что полученный дифторид олова однофазный.

Синтез трифторостанната аммония

Первоначально для получения трифторостанната выбрали синтез опубликованный в работе [124], где в качестве исходных веществ рекомендовалось применение свежевыпавшего $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и раствор гидродифторида аммония. Полученный раствор выпаривали до появления белых кристаллов, охлаждали и отфильтровывали полученные кристаллы.

Исследования полученного NH_4SnF_3 показали не достаточную чистоту последнего. Поэтому, в качестве исходных веществ, для получения трифторостанната были выбраны полученный ранее оксид олова(II) и гидродифторид аммония.

Навески SnO и NH_4HF_2 , взятые в стехиометрических количествах, растворяли в теплой дистиллированной воде (60 - 70 °C). Полученный раствор упаривали на водяной бане до появления белого кристаллического осадка и охлаждали. Полученный осадок отфильтровывали и сушили на фильтре при комнатной температуре. Для предотвращения окисления в систему помещали металлическое Sn.

	Sn(II)	NH ₄	F
Найдено, мас. %:	58.4	9.3	28.4
Вычислено, мас. %:	61.27	9.29	29.44

Основные параметры синтеза представлены в табл. 4.

Таблица 4. Основные характеристики синтеза NH_4SnF_3

Масса SnO , г	Масса NH_4HF_2 , г	Масса полученного NH_4SnF_3 , г	Содержание в осадке		Выход по олову, %
			NH_4 , %	Sn(II) , %	
10	6.31	13.47	9.5	58.4	93.7
15	8.36	19.65	9.6	59.5	91.1
					Средний 92.4

Рентгенофазовый анализ продукта позволил обнаружить только одну фазу, дифракционные отражения которой соответствовали NH_4SnF_3 .

2.2. Аналитические методы

Определение содержания олова

Анализы на содержание олова в образцах проводили иодометрически. Двухвалентное олово определяли прямым титрованием иодом навески вещества (массой 0.1-0.2 г с содержанием олова 30-70 мас. %), растворенной в соляной кислоте в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Для определения общего содержания олова колбу с растворенной навеской в соляной кислоте подогревали на песчаной бане и добавляли 3 см³ алюминиевой фольги. Алюминий растворяется с выделением водорода и при значительном содержании Sn в навеске образуется металлическое Sn в виде губки. После его полного растворения полученный раствор охлаждали, добавляли крахмал и титровали стандартным раствором йода (0.1 н). Содержание четырехвалентного олова определяли по разности общего и двухвалентного. Особое внимание при анализе уделялось предотвращению окисления ионов Sn^{2+} , т.к. в растворах олово(II) легко окисляется кислородом воздуха.

Относительная ошибка не превышала 2 %.

Определение содержания аммиака

Определение основано на отгонке аммиака, выделяющегося при взаимодействии соли аммония со щелочью, улавливании его определенным

объемом стандартного раствора кислоты и последующим титрованием остатка неиспользованной кислоты щелочью в присутствии метилового красного [182].

Относительная ошибка не превышала 1 %.

Определение содержания фтора

Для определения полного содержания фтора использовали метод пирогидролита, основанный на гидролитическом разложении образца парами воды при нагревании. Образец помещался в никелевую лодочку, а затем в герметичный платиновый реактор. Под действием паров воды и высокой температуры образец фторида разлагался с выделением фтористого водорода, который вместе с парами воды конденсировался в охлаждающей части реактора и поступал в приемный сосуд с водой. Процесс пирогидролита навески массой 0.05 г проводили в течение 1 ч, собранный конденсат оттитровывали 0.1 н раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Далее фтор осаждали хлоридом свинца в виде $PbClF$, который отфильтровывали на стеклянном фильтре и высушивали. По массе получившегося $PbClF$ определяли содержание фтора.

Относительная ошибка не превышала 1 %.

Определение содержания железа

Концентрацию железа определяли фотометрическим методом с помощью спектрофотометра ФЭК-56М по методике, рекомендуемой в ГОСТ 23872.24-79 "Фотометрический метод определения железа в лантане, иттрии и их окисях". В качестве индикатора использовали о-фенатролин, в качестве восстановителя — гидроксилламин, для предотвращения образования осадка фторогафнатов натрия в качестве буферного раствора применяли раствор цитрата аммония с концентрацией 0.6 моль/дм³ (вместо ацетата натрия по ГОСТу).

Относительная ошибка не превышала 2 %.

Определение содержания гафния

Содержание гафния в растворе определяли весовым методом путем совместного осаждения гафния и железа действием 6 %-ного раствора купферона, отфильтровывания и прокаливания осадка, взвешивания оксидов гафния и железа и вычитания найденного фотометрическим методом железа.

Относительная ошибка не превышала 1 %.

2.3 Методы исследования

В работе использовали следующие методы: рентгенофазовый анализ, термогравиметрию, калориметрию, денсиметрию, измерение равновесной растворимости.

Для гравиметрических измерений использовали торсионные весы ВТ - 500 (масса навесок 50-100 мг, точность взвешивания 1мг), которые проверяли с помощью аналитических весов АДВ-200М (точность 0.1 мг). Температуру измеряли с помощью градуированных термопар хромель - алюмель, соединенных с МПЩПЛ 54, и поддерживали регулированием мощности нагревателей печи с точностью 5 °С. Скорость повышения температуры обычно составляла 4-6 К/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на аппарате ДРОН-3М (дифрактометр рентгенометрический общего назначения третий модернизированный) с медной трубкой. Рабочая длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Измерение плотностей жидкостей и твердых веществ проводили пикнометрическим методом. Среда – этиловый спирт, объем пикнометра 5 см³.

Глава 3. Разработка методов синтеза фторидов переходных металлов

3.1. Термодинамические характеристики реакций Ti, TiO₂, Zr, ZrO₂, Hf, HfO₂, Sc, Sc₂O₃ с HF и NH₄HF₂

Расчет термодинамических характеристик реакций фторирования металлов проводили с использованием исходных величин, приведенных в справочнике [57] и монографии [164]. Результаты расчетов приведены на моль металла в табл. 5.

Таблица 5. Термодинамические характеристики реакций

Уравнения реакций	ΔH°_{298} , кДж/моль М	ΔG°_{298} , кДж/моль М
$Ti_{(к)} + 4HF_{(г)} \rightarrow TiF_{4(г)} + 2H_{2(г)}$	-1009	-967
$Ti_{(к)} + 3HF_{(г)} \rightarrow TiF_{3(к)} + 3/2H_{2(г)}$	-621	-541
$Zr_{(к)} + 4HF_{(г)} \rightarrow ZrF_{4(к)} + 2H_{2(г)}$	-827	-717
$Hf_{(к)} + 4HF_{(г)} \rightarrow HfF_{4(к)} + 2H_{2(г)}$	-846	-737
$Sc_{(к)} + 3HF_{(г)} \rightarrow ScF_{3(к)} + 3/2H_{2(г)}$	-835	-750
$Ti_{(к)} + 3NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_2TiF_{6(к)} + NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-355	
$Ti_{(к)} + 2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow TiF_{4(г)} + 2NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-45.5	-250
$Ti_{(к)} + 3/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow TiF_{3(к)} + 3/2NH_{3(г)} + 3/2H_{2(г)}$	-305	-413
$Zr_{(к)} + 7/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_3ZrF_{7(к)} + 1/2NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-591	-661
$Zr_{(к)} + 3NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_2ZrF_{6(к)} + NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-546	-640
$Zr_{(к)} + 5/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow NH_4ZrF_{5(к)} + 3/2NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-483	-550
$Zr_{(к)} + 2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow ZrF_{4(к)} + 2NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-405	-546
$Hf_{(к)} + 7/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_3HfF_{7(к)} + 1/2NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-695	
$Hf_{(к)} + 3NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_2HfF_{6(к)} + NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-615	
$Hf_{(к)} + 5/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow NH_4HfF_{5(к)} + 3/2NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-536	
$Hf_{(к)} + 2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow HfF_{4(к)} + 2NH_{3(г)} + 2H_{2(г)}$	-425	-566
$Sc_{(к)} + 3NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_3ScF_{6(к)} + 3/2H_{2(г)}$	-690	
$Sc_{(к)} + 2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow NH_4ScF_{4(к)} + NH_{3(г)} + 3/2H_{2(г)}$	-611	
$Sc_{(к)} + 3/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow ScF_{3(к)} + 3/2NH_{3(г)} + 3/2H_{2(г)}$	-419	
$TiO_{2(к)} + 4HF_{(г)} \rightarrow TiF_{4(г)} + 2H_2O_{(г)}$	-95	11
$ZrO_{2(к)} + 4HF_{(г)} \rightarrow ZrF_{4(к)} + 2H_2O_{(г)}$	-298	-132
$HfO_{2(к)} + 4HF_{(г)} \rightarrow HfF_{4(к)} + 2H_2O_{(г)}$	-300	-133
$1/2Sc_2O_{3(к)} + 3HF_{(г)} \rightarrow ScF_{3(к)} + 3/2H_2O_{(г)}$	-244	-184

$\text{TiO}_{2(\kappa)} + 3\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_{6(\kappa)} + \text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	105	
$\text{TiO}_{2(\kappa)} + 2\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow \text{TiF}_{4(\text{r})} + 2\text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	327	182
$\text{ZrO}_{2(\kappa)} + 7/2\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_{7(\kappa)} + 1/2\text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}$	6	
$\text{ZrO}_{2(\kappa)} + 3\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_{6(\kappa)} + \text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	63	
$\text{ZrO}_{2(\kappa)} + 5/2\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow \text{NH}_4\text{ZrF}_{5(\kappa)} + 3/2\text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	114	
$\text{ZrO}_{2(\kappa)} + 2\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow \text{ZrF}_{4(\kappa)} + 2\text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	124	39
$\text{HfO}_{2(\kappa)} + 7/2\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{HfF}_{7(\kappa)} + 1/2\text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}$	-61	
$\text{HfO}_{2(\kappa)} + 3\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HfF}_{6(\kappa)} + \text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	19	
$\text{HfO}_{2(\kappa)} + 5/2\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow \text{NH}_4\text{HfF}_{5(\kappa)} + 3/2\text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	98	
$\text{HfO}_{2(\kappa)} + 2\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow \text{HfF}_{4(\kappa)} + 2\text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	121	37
$\text{Sc}_2\text{O}_{3(\kappa)} + 3\text{NH}_4\text{HF}_{2(\kappa)} \rightarrow 2\text{ScF}_{3(\kappa)} + 3\text{NH}_{3(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	72	-54

Из представленных данных видно, что многие рассмотренные реакции вероятны, и большинство из них сопровождается настолько большим тепловыделением, что можно говорить о горении металлов в атмосфере фтористого водорода. Однако высокая термодинамическая вероятность не всегда реализуется на практике, поэтому было предпринято экспериментальное исследование реакций фторирования.

3. 2. Фторирование титана

Известно, что безводный газообразный фтористый водород по отношению к оксидам проявляет высокую реакционную способность, а жидкий NH_4HF_2 при образовании комплексных аммониевых солей является еще более энергичным фторирующим реагентом, чем газообразный HF [164]. При низких температурах эти реагенты могут превосходить по скорости фторирования элементный фтор [183]. Однако реакции с металлами, за исключением взаимодействия фтористого водорода с ниобием и гидродифторида аммония с ниобием и танталом [184], практически не изучены. С целью разработки нового способа синтеза фторидов были изучены реакции взаимодействия Zr , Hf и Ti с гидродифторидом аммония.

Предварительные эксперименты проводили в завинчивающейся фторопластовой ампуле объемом 75 см³ в изотермических условиях при 240 °С в течение 1 ч. Навеска Ti составляла 0.5 г, молярное отношение $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{Ti} = 5.99$. Содержимое ампулы взмучивали водой и взвешивали непрореагировавший металл. Выход продукта фторирования по Ti составил 60.0 %. Это доказывает, что фторирование Ti гидродифторидом аммония идет, и идет при относительно низких температурах. Продукт реакции имел карминово-красный цвет и, очевидно, представлял собой соединение трехвалентного титана.

Однако на воздухе, как показал термогравиметрический анализ, проведенный с меньшими навесками (около 0.05 г Ti), при молярном отношении реагентов $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{Ti} = 3.38$ и 4.80, титан не фторируется NH_4HF_2 . Конечная относительная убыль массы составила соответственно 78.7 % и 81.8 % и примерно соответствовала полному удалению NH_4HF_2 (расчетное значение 80.10 % и 85.09 %). При этом красного окрашивания продукта не наблюдалось - в лодочке оставался лишь металлический титан.

Для определения влияния избытка фторирующего реагента, температуры и длительности процесса фторирования проведены специальные эксперименты (на больших навесках: масса Ti 0.5 г). Результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6. Зависимость выхода по Ti при разных условиях фторирования

Отношение $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{Ti}$	Температура, °С	Длительность, ч	Выход по Ti, %
6.07	240	1	60.4
6.07	240	3	62.8
13.60	240	5	100
6.50	300	2	88.6
9.88	300	3.5	98.5
10.55	300	3	100

Как видно из таблицы, наибольшее влияние на полноту фторирования оказывает избыток фторирующего реагента. Полное фторирование протекало при отношении $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{Ti}$ не менее 10.55.

Поэтому все последующие опыты проводили в завинчивающейся фторопластовой ампуле, в которую помещали навеску смеси NH_4HF_2 с Ti (молярное отношение 10.5) массой около 7 г и сверху в ампулу для термогравиметрического анализа продуктов фторирования помещали никелевую лодочку с таким же молярным отношением реагентов, но с меньшей массой.

Термогравиметрический анализ продукта фторирования проводили в атмосфере CO_2 или H_2 (получали в аппарате Киппа под действием кислот на карбонат натрия или алюминий). Процесс проводили в две стадии, на первой из которых металл фторировали во фторопластовой ампуле при 300°C (изменение массы обозначено $\Delta m_1/m_0$), а на второй полученный продукт разлагали при повышении температуры или в изотермических условиях (изменение массы обозначено $\Delta m_2/m_0$). Результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7. Результаты термогравиметрического анализа при фторировании титана и разложении продуктов фторирования

Исходное м. о. $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{Ti}$	$\Delta m_1/m_0, \%$	$\Delta m_2/m_0, \%$	$\Delta m_{\text{расч}}/m_0, \%$		
			TiF_3	NH_4TiF_4	$(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$
10.42	59.2	85.6	83.66	77.89	66.38
10.55	25.1	84.2	83.85	78.16	66.76
10.55	20.6	80.9	83.85	78.16	66.76
10.89	44.6	84.8	84.31	78.78	67.70
10.53*	43.0	76.4	83.82	78.11	66.69
10.95**	47.3	79.7	84.39	78.88	67.87
10.99***	45.25	90.5	84.45	78.97	68.01

*- 150°C , **- 280°C , ***- 300°C

Как видно из представленных данных, конечная относительная убыль массы ($\Delta m_2/m_0$) при конечных температурах ($440 - 460^\circ\text{C}$) соответствовала образованию TiF_3 . Однако в результате получался продукт белого цвета, покрытый с поверхности черным налетом. При фторировании, как можно,

видеть из сопоставления расчетных и экспериментальных значений $\Delta m/m_0$, образовывались смеси фтораммониевой соли титана(III) (скорее всего, $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$) с избытком гидрофторида аммония.

Очевидно, разложение небольших навесок на конечных стадиях все же сопровождалось окислением и пиролизом, в результате чего TiF_3 превращался в бесцветный TiOF_2 и черный TiOF , молекулярная масса которых близка к TiF_3 .

Три продукта фторирования подвергали гравиметрическому анализу в изотермических условиях. Оказалось, что разложение протекает уже при температуре 150°C (рис. 1), причем конечная относительная убыль массы составила 76.4 мас. %. Это значит, что разложение до TiF_3 не доходит до конца.

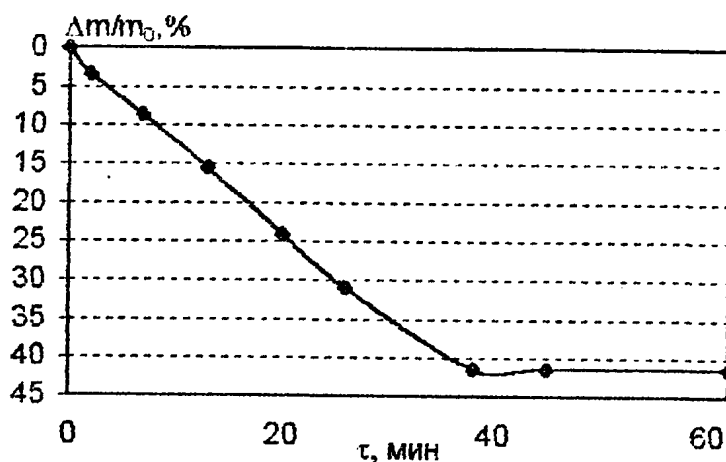


Рис. 1. Гравиграмма смеси $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6 + \text{NH}_4\text{HF}_2$ при 150°C

Как видно из табл. 7, экспериментальная убыль массы совпадает с рассчитанной до NH_4TiF_4 (от исходной смеси реагентов 78.11 мас. %), а содержание аммиака в конечном продукте по анализу составляет 1.46 мас. %, что также близко к расчетному (1.27 мас. %). Продукт имел карминово-красный цвет (трифторид титана – синий).

Разложение в изотермических условиях при температуре 230 и 300°C привело к образованию белого продукта. Можно полагать, что либо тетрафторотитанат(III) аммония способен гидролизоваться и окисляться, либо

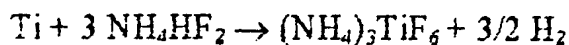
что этим реакциям подвергается выделяющийся при разложении трифторид титана.

На гравиграммах разложения $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ помимо площадок, характеризующих образование NH_4TiF_4 , имеются перегибы, отвечающие фазе промежуточного состава, скорее всего $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_5$.

Рентгенограмма NH_4TiF_4 отличается от таковой для TiF_3 и содержит 11 основных отражений:

N	d	I/I_0
1	6.6220	23
2	5.1513	100
3	4.4625	48
4	4.0736	20
5	3.1576	33
6	3.0724	10
7	3.0275	10
8	2.9118	7
9	2.5759	15
10	2.2308	14
11	2.0851	8

Таким образом, в итоге проведенной работы установлено, что фторирование титана гидрофторидом аммония возможно. Процесс протекает при относительно невысоких температурах (около 240 °C). Полное фторирование в условиях стесненного выхода газообразных продуктов реакции идет при 300 °C и трехкратном избытке фторирующего реагента. Процесс фторирования титана можно описать уравнением:



Гексафторотитанат(III) аммония в условиях свободного выхода газообразных продуктов разложения при 150 °C разлагается до NH_4TiF_4 , который при дальнейшем нагревании превращается предположительно в

трифторид. Однако из-за склонности последнего к окислению и пирогидролизу его выделение должно проводиться в токе тщательно осушенных газов или при разрежении.

Проведенные исследования подтвердили выводы работы [30] о сравнительно низкой температуре разложения фторотитанатов(III) аммония, но опровергают заключение о возгонке титана.

3. 3. Фторирование циркония и гафния

Взаимодействие циркония с избытком NH_4HF_2 ($\text{Zr}:\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1.00:3.94$) в условиях непрерывного повышения температуры (средняя скорость повышения температуры 3 К/мин) начиналось при 100 °С и заканчивалось при 540 °С (рис.2). Однако при таком отношении реагентов фторирование проходило не полностью: в лодочке оставалась часть не прореагировавшего циркония. Конечная относительная убыль массы составила 61.1 мас. % (если учесть количество не прореагировавшего циркония и принять, что образуется тетрафторид циркония, то рассчитанная убыль массы составит 61.24 мас. %)

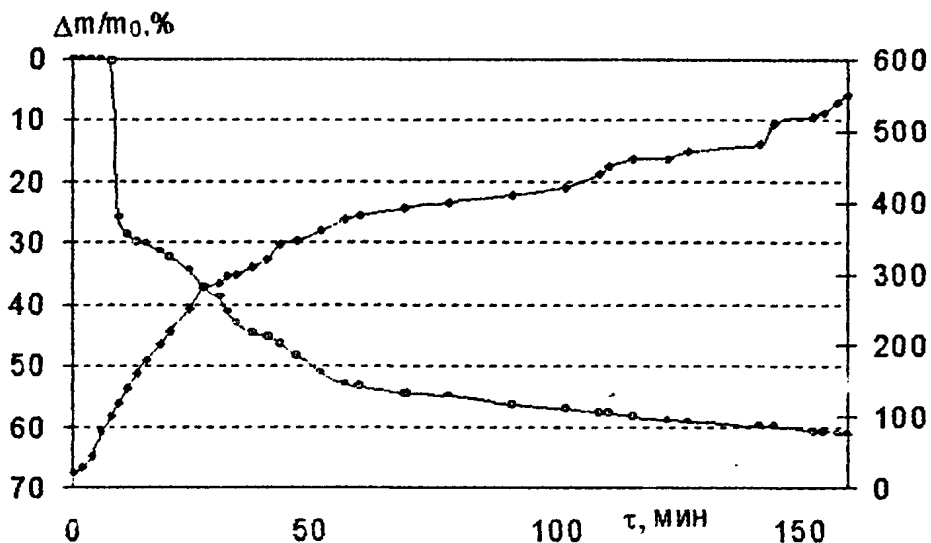


Рис. 2. Термогравиграмма смеси $\text{Zr} + 3.94 \text{NH}_4\text{HF}_2$

Фторирование в изотермических условиях при температуре 240 °С и молярном отношении $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{Zr} = 8.31$ (рис. 3) позволило установить, что в этих условиях Zr фторируется полностью и продуктом фторирования является

NH_4ZrF_5 . Конечная относительная убыль массы составила 63.55 мас. % (расчетное значение до NH_4ZrF_5 63.85 мас. %).

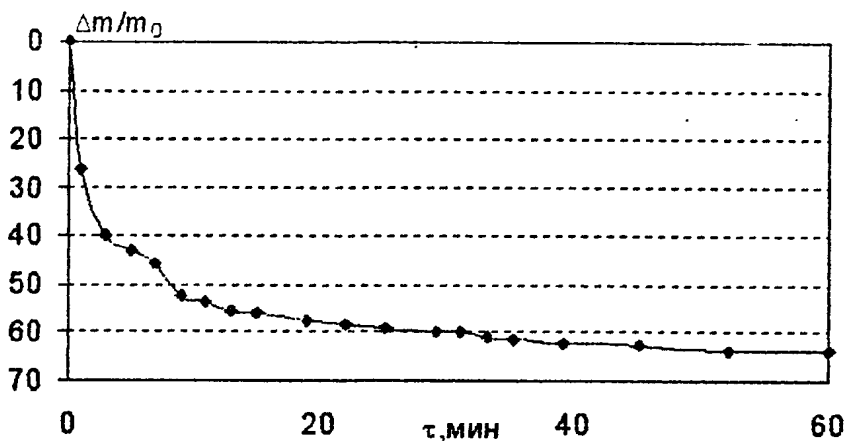


Рис. 3. Гравиграмма смеси $\text{Zr} + 8.31 \text{NH}_4\text{HF}_2$ при 240°C

Процесс фторирования циркония может быть описан следующими уравнениями:



Результаты экспериментов полностью соответствуют литературным данным, приведенным в обзоре, а также выводам из термодинамических расчетов. Изученные реакции можно использовать для регенерации гафния из металлургических отходов.

Аналогично цирконию ведет себя и гафний, и хотя специальных исследований по взаимодействию чистого металла нами проведено не было, оказалось возможным поставить исследование извлечения гафния из отходов с использованием на первой стадии фторирования гидродифторидом аммония.

3. 4. Извлечение гафния из металлургических отходов

При получении гафния по одному из новых методов наряду с чистым металлом образуется сплав, содержащий 90-92 мас. % гафния, 6-7 мас. %

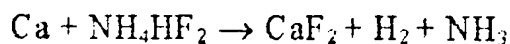
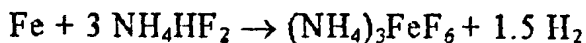
железа и 2-3 мас. % кальция. Он выделяется в виде сравнительно крупных кусков неправильной формы, которые с трудом растворяются в минеральных кислотах.

Учитывая высокую реакционную способность расплавленного гидродифторида аммония по отношению к цирконию, а также опыт лаборатории фторидов РХТУ по глубокой очистке циркония в виде его фтор-аммониевых солей от примеси железа [185] представлялось целесообразным попытаться разработать метод получения чистых соединений гафния из названного сплава с использованием операций фторирования гидродифторидом аммония и изогидрической кристаллизации фторогафната аммония из водных растворов. Это и составило предмет настоящего исследования.

Исследования проводили по следующей методике. Точную навеску NH_4HF_2 помещали во фторопластовый стакан, неплотно накрывали стакан крышкой и нагревали на песчаной бане до температуры 150-180 °С. После достижения заданной температуры к расплаву добавляли точную навеску предварительно измельченного на кусочки размером 1-5 мм сплава и периодически перемешивали реакционную массу фторопластовой мешалкой. После выдерживания в течение определенного времени стакан с продуктами реакции охлаждали до комнатной температуры, продукты извлекали и измельчали в ступке.

Из измельченных продуктов отбирали навеску для рентгенофазового анализа, а оставшуюся часть взвешивали и растворяли в отмеренном объеме дистиллированной воды. Растворение проводили при комнатной температуре или при нагревании, раствор отфильтровывали и подвергали анализу на содержание железа и гафния.

Исходные массовые отношения NH_4HF_2 :сплав меняли в пределах 1.5-10.0, длительность фторирования – от 0.5 до 2.0 ч. В результате исследований установлено, что конечными продуктами взаимодействия сплава были гептафторогафнат аммония, гексафтороферрат(III) аммония и дифторид кальция, поэтому уравнения реакций могут быть записаны в виде:



Рассчитанное с учетом этих уравнений и состава сплава стехиометрическое соотношение реагентов близко к 1.0:1.5. При таком соотношении кроме трех указанных веществ каких-либо иных твердых продуктов обнаружено не было.

Гептафторогафнат аммония хорошо растворим в воде, в то время как гексафтороферрат(III) – плохо растворимое соединение, а дифторид кальция относится к наименее растворимым фторидам [165, 186]. Поэтому можно было ожидать полного извлечения гафния в раствор при выщелачивании водой продуктов фторирования сплава, частичное выщелачивание железа и переход кальция в нерастворимый остаток. Однако действительная картина оказалась несколько сложнее, и только поведение кальция полностью совпало с ожидаемым.

Выщелачивание проводили дистиллированной водой при отношении масс твердой фазы и воды (Т:Ж) = 1:10. Оказалось, что доля гафния, переходящего в раствор, зависит от отношения NH_4HF_2 :сплав при фторировании:

Отношение реагентов	1.5	2	3	5	6	10
Извлечение Hf, %	83	87	96	94	88	40

Зависимость имеет экстремальный характер и при значительном избытке NH_4HF_2 , когда трудно предполагать неполное фторирование, извлечение в раствор резко падает.

Увеличение степени извлечения при повышении избытка NH_4HF_2 в области отношений 1.5 – 3.0, вероятно, связано с падением вязкости смеси и ускорением диффузии активных ионов к реакционной поверхности или обратной диффузии продуктов фторирования от этой поверхности в объем, а в конечном счете – с увеличением степени фторирования. Падение извлечения при больших избытках NH_4HF_2 может быть связано с иным: падением

растворимости гептафторогафната из-за высаливающего эффекта NH_4HF_2 или NH_4F (образуется при взаимодействии NH_4HF_2 с выделяющимся при фторировании NH_3). Действительно, двукратная промывка водой при Т:Ж = 1:10 твердого остатка после первого выщелачивания позволяла полностью извлечь гафний в раствор.

Своеобразным было и поведение железа: максимальная степень извлечения в раствор наблюдалась при отношении NH_4HF_2 :сплав 5 – 6. Она более чем вчетверо превышала извлечение при отношении 1.0:1.5. Наибольшая концентрация фтороферрата(III) аммония в растворе достигалась при несколько меньшем исходном отношении реагентов:

Отношение реагентов	1.5	2	3	5	6	10
Концентрация, г/дм ³	5.4	6.0	7.2	7.1	5.9	2.2

Специфика процесса такова, что температура и длительность фторирования также заметно влияли на степени извлечения при выщелачивании. Изменение температуры в интервале 140-200 °С мало сказывалось на скорости фторирования, но влияло на скорость испарения NH_4HF_2 (его температура кипения равна 238 °С) и, следовательно, на относительное количество этого реагента в смеси, подвергаемой выщелачиванию. К повышенному испарению NH_4HF_2 приводило и увеличение длительности фторирования. Оптимальным режимом фторирования при массе разовых загрузок сплава в сотни граммов следует считать 1.0-1.5 ч и 150-170 °С.

При оптимальных для извлечения гафния условиях 75-80 % железа не переходило в раствор и оставалось в твердом остатке вместе с фторидом кальция. Концентрация железа в растворе после выщелачивания составляла 2.0-2.3 г/дм³.

Гептафторогафнат аммония и гексафтороферрат(III) аммония – изоструктурные соединения, кристаллизующиеся в кубической системе и имеющие близкие параметры кристаллической решетки [165, 186]. Поэтому

была предпринята попытка провести очистку гафния от железа методом изогидрической кристаллизации.

Раствор после выщелачивания продуктов фторирования и фильтрования упаривали до достижения концентрации гептафторогафната аммония около 400 г/дм^3 (соответствует концентрации насыщенного раствора при 86°C). С помощью термостата устанавливали температуру $85-90^\circ\text{C}$ и затем медленно охлаждали до некоторой температуры t , находящейся в диапазоне $40-60^\circ\text{C}$, и выдерживали при этой температуре в течение 2-3 ч. Затем раствор отделяли от выпавших кристаллов декантацией, вновь устанавливали температуру t и медленно охлаждали до комнатной температуры. После выдерживания при комнатной температуре в течение 2-3 ч раствор отделяли от кристаллов и упаривали почти досуха. Полученную при этом третью порцию кристаллов промывали охлажденной до 0°C бидистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре около 100°C .

На каждой стадии определяли массу кристаллов и содержание в них и в маточных растворах гафния и железа. В результате было установлено, что основная часть железа кристаллизуется на первой стадии вместе с некоторой частью (10-15 %) гептафторогафната аммония. Концентрация железа в растворе после первой кристаллизации снижается примерно в 20 раз и составляет около 0.1 г/дм^3 . Вторая кристаллизация вызывала снижение концентрации железа в растворе еще на два порядка – до примерно $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$.

В результате всех операций достигался суммарный коэффициент очистки гафния от железа, равный примерно 1000, а концентрация железа в полученных на конечной стадии кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ снижалась до менее чем $2 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

3. 5. Получение ScF_3

Трифторид скандия используют для кальциетермического восстановления до металла, поэтому способы его получения имеют практическое значение. Исходным соединением при этом чаще всего служит оксид, получаемый по принятой в настоящее время технологии термическим

разложением оксалата скандия. При получении металлического скандия образуются различные металлургические отходы, из которых также необходимо регенерировать металл в виде трифторида.

Исследование фторирования металлического скандия (использовали возгоны экрана аппарата для сублимации) гидродифторидом аммония показало, что скандий совершенно устойчив в расплаве: выдерживание смеси с молярным отношением $\text{Sc}:\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1.00:3.51$ при 240°C в течение 1 ч привело к полному удалению NH_4HF_2 (относительная убыль массы составила 79.32 %, расчетная - 81.81 %). Этот же металл медленно выделял пузырьки при погружении в воду.

В связи с этими наблюдениями дальнейшие исследования фторирования металла были прекращены.

Фторирование оксида в потоке газообразного фтористого водорода не позволяет получить трифторид скандия высокой степени чистоты прежде всего из-за неполноты фторирования, поэтому одной из задач настоящей работы была разработка альтернативных методов получения трифторида скандия из оксида. Кроме того, в цели работы входил поиск методов очистки трифторида, загрязненного примесями металлов и кислородных соединений.

Процесс проводили в емкостях из фторопласта, полиэтилена или стеклоуглерода. Используемый оксид скандия, как оказалось, обладает исключительно высокой реакционной способностью по отношению к NH_4HF_2 : смешивание твердых реагентов при комнатной температуре приводило к интенсивному трудноконтролируемому саморазогреву смеси, выделению газов и выбросу реакционной массы. Поэтому один реагент приходилось добавлять к другому очень малыми порциями при интенсивном перемешивании. Поскольку в конце процесса реакционная масса загустевала и как бы "схватывалась", проведение процесса в больших масштабах оказалось сильно затрудненным, и от такого варианта пришлось отказаться.

Порционное введение оксида в предварительно расплавленный NH_4HF_2 при перемешивании оказалось более удобным. Было выяснено, что температура

расплава в диапазоне 130-160 °C не оказывает существенного влияния на степень и скорость фторирования оксида. Однако и в таких условиях реакционная смесь затвердевала до достижения полного фторирования и ее перемешивание становилось невозможным.

Для обеспечения полноты фторирования процесс проводили в две стадии: при температуре 135-140 °C и молярном отношении $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{Sc}_2\text{O}_3$ не менее 8:1 на первой и температуре 400-450 °C на второй. На второй стадии происходили отгонка избыточного NH_4HF_2 и термическое разложение фтороскандиатов аммония $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ и NH_4ScF_4 (температуры разложения 390 и 440 °C) [187]. Конструкция реактора позволяла конденсировать NH_4HF_2 из отходящих газов и использовать его повторно.

Для ускорения полного удаления из продукта соединений аммония была введена третья стадия – обработка в токе фтора при 400-500 °C. Продукты, полученные на второй стадии, загружали в никелевую лодочку, помещали в никелевый реактор, нагревали, выдерживали и охлаждали в токе фтора. Во избежание загрязнения продукта никелем использовали также лодочки из спеченного дифторида кальция. Испытания показали, что в этом случае температуру процесса можно было повысить до 600 °C.

Как показали анализы, описанный способ позволял получать ScF_3 с содержанием кислорода 0.1-0.5 мас. %, но с полным переходом во фторид примесей всех металлов, содержавшихся в исходном оксиде. Выход в трифторид по скандию составил не менее 97 % (остальное приходилось на механические потери).

Взаимодействие оксида с кислотой также протекало бурно, с большим выделением тепла, повышением температуры вплоть до кипения раствора, однако при добавлении оксида небольшими порциями (по 20-30 г) легче поддавалось регулированию благодаря простоте перемешивания и охлаждения. Получаемая после фильтрования пульпа фильтровалась исключительно медленно.

Специфические свойства исходного оксида и получаемого из него фторида обусловили выбор такой технологии:

- 1) фторирование в растворе;
- 2) центрифугирование пульпы;
- 3) сушка уплотненного осадка;
- 4) прокаливание высушенного осадка в токе фтора.

Полнота фторирования оксида, выход фторида и содержание в последнем примесей зависели от соотношения реагентов, начальной и конечной концентрации фтористоводородной кислоты. Для достижения высокой степени фторирования (более 99.9 %) необходим 2-3-кратный избыток кислоты по отношению к стехиометрически требуемому количеству. Начальная концентрация HF должна составлять 27-28 моль/дм³, конечная - не менее 16 моль/дм³. При концентрации 15 моль/дм³ фторирование оксида резко замедлялось, а степень фторирования не превышала 93-95 %.

Центрифугирование пульпы осуществляли на центрифуге РС-6 при частоте вращения ротора 1500-2000 мин⁻¹ в течение 0.7-1.0 ч, получая после декантации осветленного раствора пульпу с отношением Т:Ж = 1.0-1.5. В ротор центрифуги одновременно загружали две или четыре емкости с двойными крышками.

Фторирование и центрифугирование оказалось возможным проводить в полиэтиленовых емкостях (в лаборатории использовали емкости соответственно на 6 л и 1 л), сушку - в стеклоуглеродных аппаратах, снабженных конденсаторами паров кислоты из фторопласта-4 (рис. 4).

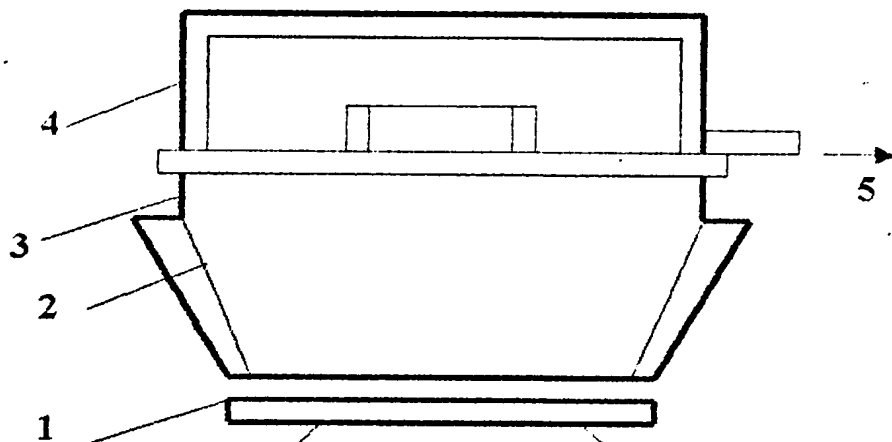


Рис. 4. Схема установки для сушки осадка:

1 — электроплитка; 2 — чугунный корпус, 3 — емкость из стеклоуглерода; 4 — фторопластовый конденсатор паров; 5 — патрубок для вывода фтористоводородной кислоты в сборник.

Высушенный осадок обычно измельчали во фторопластовой ступке. Прокаливание в токе фтора проводили в том же никелевом реакторе, что и в при синтезе с использованием гидродифторида аммония. Наилучшим оказался следующий режим: нагревание до 420°C в течение 1.0-1.5 ч, выдержка при $420-460^{\circ}\text{C}$ в течение 1.0-1.5 ч, охлаждение до $200-250^{\circ}\text{C}$ в течение 1.0-1.5 ч. Если толщина слоя фторида в лодочке не превышала 60 мм, содержание остаточного кислорода было не выше 0.2 %.

Такой способ не только давал возможность получать продукт с минимальным содержанием кислорода, но и обеспечивал очистку от некоторых металлов. В частности, концентрация железа и кремния во фториде обычно была ниже, чем в исходном оксиде. Выход трифторида по скандию при масштабе синтеза 1-5 кг составлял около 97-98 %.

Еще больший эффект очистки достигался при некотором усложнении синтеза: оксид, содержащий 01-0.3 мас. % примесей, сначала растворяли в соляной кислоте при охлаждении и перемешивании, раствор отфильтровывали и приливали к концентрированной фтористоводородной кислоте также при перемешивании и охлаждении. Обычно использовали 1.5-2.0-кратный избыток HF. После центрифугирования осадок распульцовывали в чистой

фтористоводородной кислоте ($T:Ж = 2.0-2.5$) и перемешивали пульпу при 55-60 °С в течение 48-64 ч. Дальнейшие операции проводили так же, как при использовании одной фтористоводородной кислоты.

Данные по содержанию примесей в исходном оксиде и в полученном таким путем фториде (анализы проводили в сертифицированной лаборатории ГИРЕДМЕТа) приведены ниже ($n \cdot 10^{-3}$ мас. %)

Примесь	Ba	Fe	Ni	Y	Yb
Содержание в оксиде	5	1	7	20	6
Содержание во фториде	0.5	0.4	0.5	5	2

Недостаток этого способа – образование фторидно-хлоридных маточных растворов, из которых затруднена регенерация фтористоводородной кислоты.

Содержание кислорода в продуктах, не обработанных в токе фтора, достигало 1-2 мас. %.

При обработке фторида, содержащего небольшое количество влаги, в токе фтора иногда наблюдали образование оранжевого окрашивания, природу которого выяснить не удалось. Окрашивание было вызвано появлением какой-то парамагнитной примеси (возможно, фтор- или кислородсодержащих радикалов) и исчезало при нагревании или выдерживании на воздухе.

Трифторид – труднолетучее (температура кипения около 1600 °С) и труднорастворимое (растворимость при 20.0 и 30.0 °С равна соответственно 0.17 и 2.34 г/дм³ [188]) соединение, поэтому его очистка перегонкой или перекристаллизацией затруднена. Вместе с тем необходимость его очистки иногда возникает. Поэтому было предпринято исследование процессов отмывки трифторида от примесей.

Исходный фторид распульповывали в том или ином растворе, перемешивали пульпу в течение некоторого времени при нагревании и затем подвергали центрифугированию, сушке и прокаливанию в токе фтора. Часть полученных результатов (анализы проведены в ГИРЕДМете) приведена в табл.8.

Таблица 8. Результаты анализа трифторида скандия

Метод обработки	Содержание примесей $\times 10^{-3}$ мас. %						
	Al	Cu	Fe	Mg	Si	Y	Yb
Исходный фторид	0.8	0.5	1.0	1.5	4.5	<2	5
HF+C ₂ H ₅ OH	1.0	<0.5	0.85	1.0	<2	<1	<1
HF+HCl	1.0	<0.5	0.7	4	<2	<1	<1
HF+H ₂ C ₂ O ₄	0.2	<0.5	<0.5	<1	<0.1	<1	<1
HF	0.1	<0.5	<0.5	<1	<0.1	<1	<1

Несмотря на то, что содержание ряда примесей оказалось близким к границе их определения, приведенные в таблице данные однозначно свидетельствуют о том, что очистка трифторида методом отмывки не только возможна, но и весьма эффективна. При этом можно подобрать условия, не требующие применения смеси реагентов, что упрощает обезвреживание маточных растворов и регенерацию из них ценных компонентов. Наибольший аффиный эффект, как видно из таблицы, был достигнут в случае фтористоводородной кислоты. Интересно, что описываемый метод позволяет добиться очистки не только от элементов, образующих хорошо растворимые фториды, но и от редкоземельных элементов, фториды которых имеют очень низкую растворимость.

Помимо указанных в таблице были исследованы и некоторые другие растворы, в частности HF + NH₄F, который оказался несколько более эффективным, чем HF. Так двукратная промывка трифторида, содержащего 10^{-3} мас. %: 2 Cr, 1 Cu, 8 Fe, 10 Ni, фтористоводородной кислотой приводила к снижению концентрации Cr в 2 раза, Cu – в 10 раз, Fe – в 1.6 раза, Ni – в 5 раз. А очистка того же трифторида с использованием еще и NH₄F – к снижению концентрации Fe в 2.2, Ni в 10 раз и сохранению коэффициентов очистки от других примесей.

Можно предположить, что отмывка пригодна для глубокой очистки и других труднорастворимых фторидов.

Обсуждение результатов

Основное значение полученных результатов состоит в том, что переходные металлы IV группы действительно подвергаются фторированию гидродифторидом аммония и могут быть при определенных условиях превращены во фториды. Это установлено впервые и полностью соответствует результатам термодинамического расчета.

При проведении исследований выяснилось также, что титан ведет себя отлично от циркония и гафния: он не подвергается фторированию в мягких условиях, а в атмосфере паров NH_4HF_2 и выделяемого H_2 окисляется лишь до Ti^{3+} , хотя термодинамически его окисление до Ti^{4+} вполне вероятно.

Во всех случаях, как и следовало ожидать, при фторировании происходило выделение фторометаллатов аммония, которые известными путями могут быть превращены в простые фториды. Образование фторотитаната(III) знаменательно тем, что открывает сравнительно простой метод синтеза трифторида титана, получаемого обычно путем длительного фторирования металла при $600 - 700^\circ\text{C}$ смесью HF и H_2 [12].

Результаты исследования регенерации гафния из отходов имеют лишь принципиальное значение и не претендуют на непосредственное использование на практике. Дальнейшая разработка метода должна быть направлена на повышение выхода чистого гексафторогафната аммония, что может быть достигнуто двумя путями: использованием противоточной кристаллизации и повышением степени очистки за счет введения добавок в раствор.

Несмотря на принципиальную ясность того, какие процессы необходимы для переработки гексафторогафната в тетрафторид гафния (для дальнейшего получения металла) или в диоксид гафния (для керамики), каждый из них требует проверки и доработки. Так, при термическом разложении гексафторогафната аммония до тетрафторида необходимо решить проблему

полного удаления аммония, например тем же путем, который был использован при синтезе трифторида скандия.

Немаловажным фактом является то, что фторидные растворы могут быть использованы для простой и эффективной очистки гафния от примеси железа. Результаты, полученные при синтезе и очистке трифторида скандия, позволяют прогнозировать, что и другие труднорастворимые фториды металлов могут быть подвергнуты тонкой очистке путем промывки во фтористоводородной кислоте квалификации ос.ч.

Глава 4. Разработка методов синтеза SnF_2

Основной путь получения SnF_2 – взаимодействие SnO и фтористоводородной кислоты с последующим выпариванием и сушкой. Специфика технологии олова и его соединений такова, что первичным продуктом переработки природного сырья является металл, из которого получают дихлорид, а уже из дихлорида – SnO или другие соединения, причем выход в готовые продукты падает по мере увеличения числа стадий переработки из-за высокой растворимости многих соединений Sn(II) , склонности Sn(II) окисляться до Sn(IV) атмосферным кислородом и гидролизаться. Поэтому представляется целесообразным разработать новые методы синтеза SnF_2 , которые позволили бы сократить общее число стадий процесса и повысить выход продукта. Задача настоящего раздела работы – создание неводного метода синтеза SnF_2 с использованием в качестве исходного вещества металла, а в качестве фторирующего реагента – доступного NH_4HF_2 . Для сравнения были исследованы и другие потенциальные пути получения дифторида с помощью NH_4HF_2 – исходя из оксида или хлорида.

Эта задача осложняется тем, что и Sn , и SnF_2 , и SnCl_2 , и NH_4HF_2 – легкоплавкие соединения, обладающие разной плотностью, поэтому во избежание осложнений из-за расслаивания смеси реагентов эту смесь нежелательно нагревать выше точек плавления Sn и его соединений.

Технология свинца в какой-то мере близка к технологии олова, поскольку и здесь металл является первичным продуктом переработки, один из способов получения оксидов – взаимодействие кислорода с металлом.

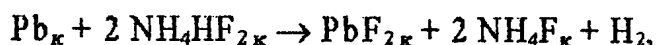
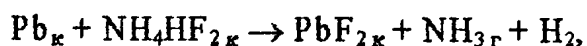
4. 1. Исследование фторирования Sn и Pb

В отличие от переходных металлов IV группы, которые при обычных условиях образуют устойчивые кристаллические тетрафториды и не образуют дифторидов, для олова характерно наличие дифторида и тетрафторида, а для свинца – только устойчивого дифторида (тетрафторид, по-видимому,

термически неустойчив и способен разлагаться при нагревании с выделением фтора).

Точные термодинамические расчеты реакций фторирования олова и свинца невозможны из-за отсутствия данных для фторостаннатов(II и IV) и фтороплюмбатов(II) аммония, образования которых можно ожидать. Отсутствуют надежные данные и по термодинамическим свойствам фторидов олова и тетрафторида свинца.

Поэтому надежный расчет мог быть проведен только для реакций



для которых значения ΔH°_{298} равны + 76.6 и - 5.4 кДж/моль, а ΔG°_{298} - 0 и - 30.5 кДж/моль. Следовательно, вероятность их протекания невелика и решающее слово принадлежит исследованию.

Перед экспериментами были поставлены следующие задачи: выяснить, возможно ли фторирование металлических олова и свинца гидродифторидом аммония, а при положительном итоге - определить, какие факторы (температура, размер частиц, избыток фторирующего реагента) влияют на его протекание, каковы продукты фторирования и каково влияние температуры на их образование. При фторировании использовали олово в виде порошка со средним размером частиц 100 мкм.

Термогравиграмма смеси Sn с избытком NH_4HF_2 (рис. 5) показывает, что фторирование действительно идет. При скорости повышения температуры 4 К/мин оно начинается при температуре около 110 °С и заканчивается при 265 °С.

Конечное относительное изменение массы составляет 47.6 % и примерно соответствует образованию SnF_2 (расчетное значение 46.3 %).

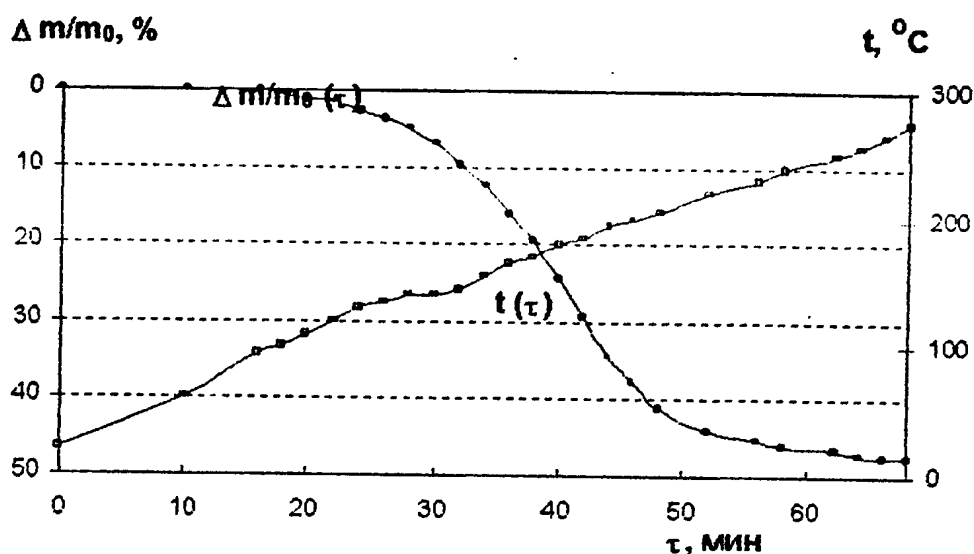


Рис. 5. Термогравиграмма фторирования металлического олова, $\text{Sn}:\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1.0:3.4$

Суммарная реакция описывается уравнением:



Исследование в изотермических условиях при температурах 150, 190 и 230 °C и молярных отношениях $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{Sn} = 3.05, 3.08, 12.99$ и длительности процесса около 1 ч позволило установить (табл. 9), что металл частично остается непрореагировавшим: его удавалось отмыть от растворимых продуктов. Судя по содержанию олова в продуктах и величине убыли массы, при 150 °C образуется NH_4SnF_3 , при 190 °C — его смесь с SnF_2 , а при 230 °C — SnF_2 с небольшой примесью NH_4SnF_3 .

Таблица 9. Результаты фторирования металлического Sn в изотермических условиях

T, °C	$\Delta m/m_0$, %	Относительное количество непрореаг. Sn, %	Содержание Sn^{2+} в растворимом продукте, %
150	44.0	39.9	55.7
190	43.3	30.5	60.7
230	47.8	12.5	73.9

В результате проведенных экспериментов было установлено, что фторирование металлического олова гидрофторидом аммония возможно. На

протекание этого процесса влияют температура и размер частиц олова. При увеличении температуры увеличивается количество олова, участвующего в реакции.

Иная картина наблюдалась при фторировании свинца: степень реагирования здесь была очень малой, что может быть связано с экранирующим действием образующихся твердых продуктов.

С целью определения возможности достижения количественного выхода по олову, опыты в изотермических условиях были проведены с большими навесками (около 1.5 г.). Их результаты представлены в табл. 10 и на рис. 6 и 7.

Таблица 10. Зависимость выхода фторида олова при его взаимодействии с NH_4HF_2

Температура, °C	Время, ч	Молярное отношение $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{Sn}$	Выход по Sn, %
100	9.5	11.12	50.52
130	3.5	3.97	69.77
150	4.5	6.65	97.47
150	4.5	6.87	88.4
150	10	9.93	99.24
150	9.5	9.36	94.1
150	12	9.26	100
150	6.5	2.98	71.7
150	7	1.96	69.38
180	4	8.850	77.29
180	7	9.97	100
180	6.5	3.63	100
210	5	8.90	100
230	2.5	10.00	100

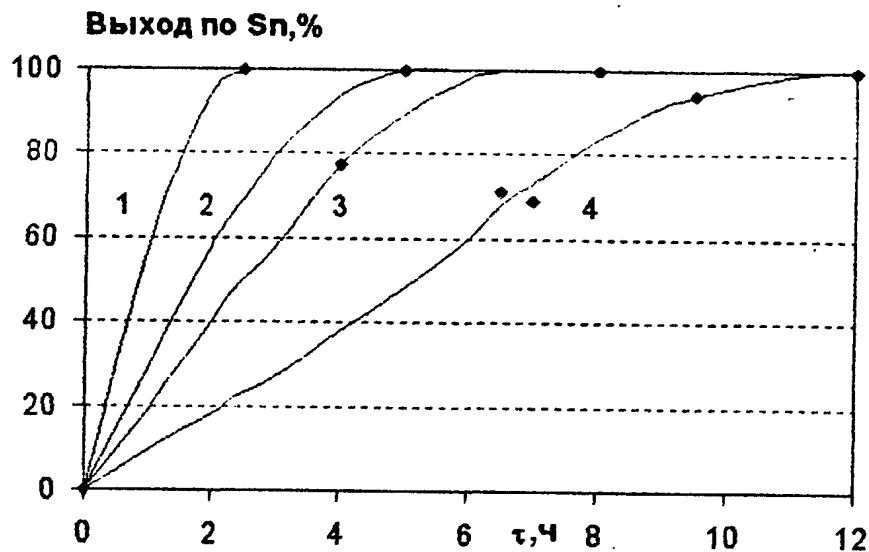


Рис. 6. Зависимость выхода фторида олова при его взаимодействии с NH_4HF_2 от длительности процесса: 230 °C (1), 210 °C (2), 180 °C (3), 150 °C (4)

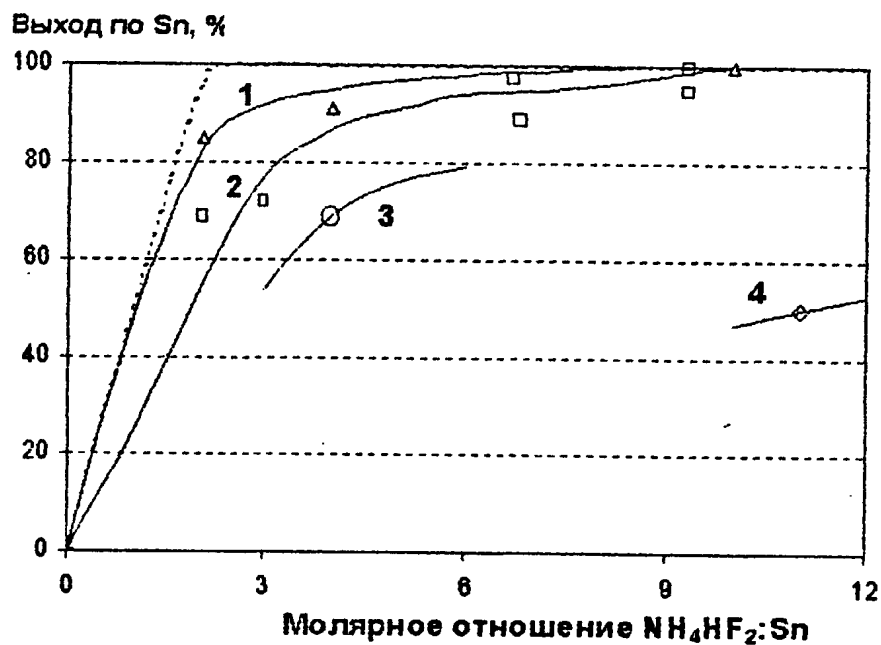


Рис. 7. Зависимость выхода фторида олова при взаимодействии с NH_4HF_2 от молярного отношения реагентов: 230 °C - (1), 210 °C - (2), 180 °C - (3), 150 °C - (4). Пунктиром показан расчетный выход

Из приведенных данных видно, что основные факторы, влияющие на выход по олову, - это длительность процесса и температура. В меньшей степени влияет избыток фторирующего реагента. Полное фторирование Sn возможно при 150 -180 °C за 7-12 ч или при 210 - 230 °C за 2.5 - 5.0 ч. Молярное отношение NH_4HF_2 : Sn должно находиться в пределах 4 -6.

4. 2 Изучение термического разложения NH_4SnF_3

Термическое разложение трифторостанната(II) аммония в условиях постоянного повышения температуры, как видно из рис. 8, начинается около 100 °C и заканчивается при 250 °C с убылью массы 21.1 % (рассчитанная для образования SnF_2 убыль массы составляет 19.10 %). Небольшое превышение экспериментального значения над расчетным говорит о частичном окислении и гидролизе (рассчитанные значения для образования SnO и SnO_2 составляют 30.47 и 22.20 %).

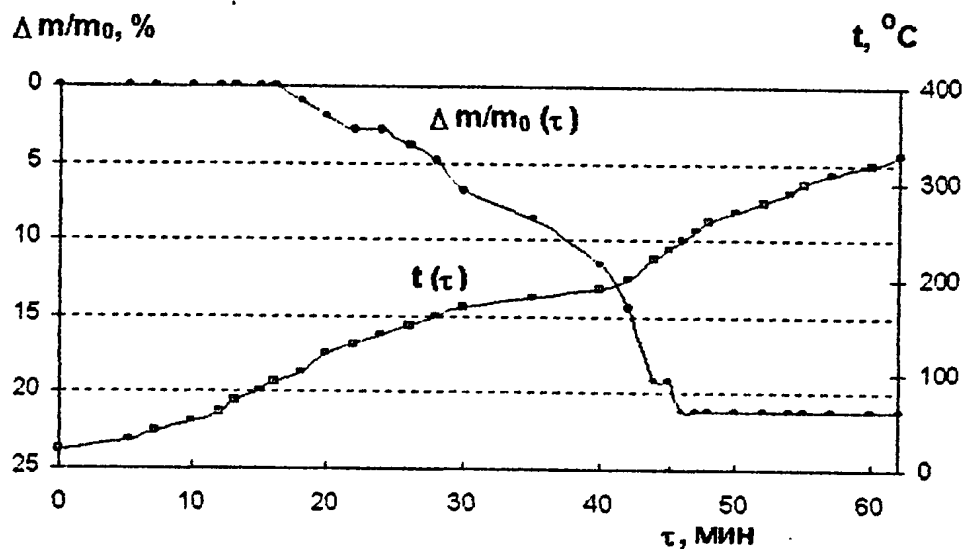


Рис. 8 Термогравиграмма NH_4SnF_3

Термическое разложение NH_4SnF_3 в изотермических условиях при температурах 180 и 200 °C (рис. 9) позволило установить, что относительная убыль массы составила соответственно 19.1 и 20.5 %. При 180 °C она отвечает образованию SnF_2 , а при 200 °C - несколько превышает расчетное значение.

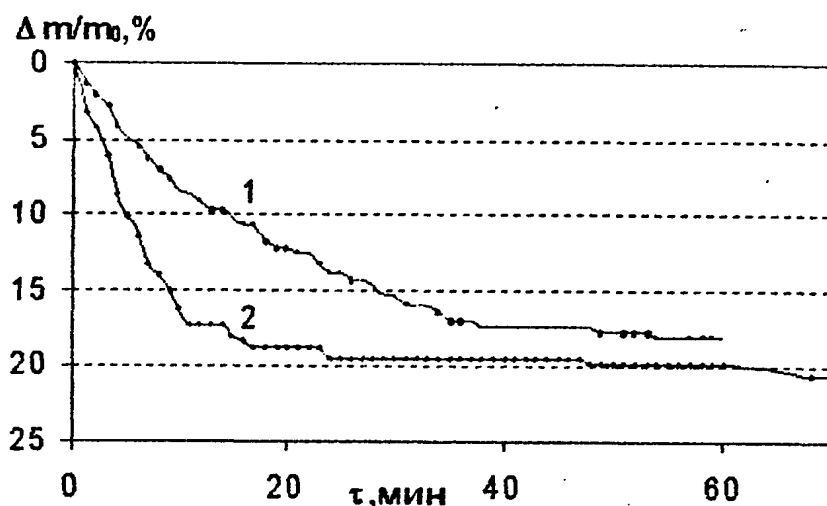


Рис. 9. Гравиграммы NH_4SnF_3 при 180 °C (кривая 1), 200 °C (кривая 2)

На основании этих данных выбран режим проведения синтеза SnF_2 .

Разложение навески в 1.3 г. в изотермических условиях при 180 °C в течение 1.5 ч. позволило получить сравнительно чистый дифторид олова (содержание Sn^{2+} 75.4 мас. %, расчетное содержание 75.75 мас. %).

4. 3. Изучение свойств $\text{SnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и его фторирования

Поскольку хлорид олова(II) — довольно распространенный реагент, представляло интерес для сравнения исследовать возможность его превращения в дифторид олова. Однако прежде всего требовалось выяснить некоторые свойства самого дихлорида олова: определить количество воды, содержащейся в исходном хлориде олова(II), температуру, при которой она полностью удаляется; установить температурные границы существования безводного хлорида олова(II).

Прежде всего был проведен химический анализ заводского гидратированного SnCl_2 , а также образцов массой в несколько грамм, выдержанных в закрытом эксикаторе над концентрированной серной кислотой в течение 1 - 3 сут. Было установлено, что содержание Sn составило 53.3 и 49.3 мас. %, что отвечает 1.81 и 2.82 моль H_2O на моль SnCl_2 , то есть не соответствует стехиометрической формуле. Образцы одной и той же заводской

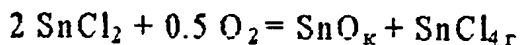
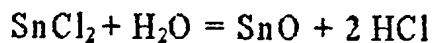
партии содержали разное количество воды. Обезвоживанием над H_2SO_4 получены образцы с 59.7 и 62.1 % Sn, что соответствует $\text{SnCl}_2 \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$ и безводному SnCl_2 .

Гравиметрическими исследованиями (рис. 10) установлено, что гидратированная влага удаляется, начиная с 40-60 °С, причем на термогравиграммах образцов с 2.82 и 1.81 молями воды имеются по две площадки, около 100 и 220 - 250 °С, первая из которых отвечает составу $\text{SnCl}_2 \cdot (1.3 - 1.5)\text{H}_2\text{O}$, а вторая - безводному хлориду.

Дальнейшее повышение температуры приводит к убыли массы, наиболее интенсивно протекающей выше 300 - 350 °С. По величине конечной убыли массы, которая достигалась у образцов с 2.82, 1.81 и 0.50 молями воды при 430, 460 и 500 °С и составляла 48.8, 51.6 и 56.6 мас. %, нетрудно заключить, что она не совпадает с рассчитанной ни для SnO_2 (37.32, 32.18. и 24.13 %), ни для SnO (43.98, 39.40 и 32.55 %), ни для каких-либо оксихлоридов олова. Можно предположить, что наряду с пирогидроллизом и окислением протекало испарение соединений олова. При этом чем меньше влаги содержал исходный образец, тем больше олова переходило в газовую фазу.

Поскольку температура кипения SnCl_2 превышает 600 °С и давление его паров в изученном интервале температур относительно невысоко, возможно, что улетучивались продукты окисления SnCl_2 на воздухе.

Протекающие процессы могут быть предположительно описаны следующими уравнениями:



Чем больше воды содержится в исходном хлориде олова, тем большее его количество гидролизуеться при нагревании, тем меньшее количество за счет окисления переходит в газовую фазу при постоянном повышении температуры.

Вместе с тем описанные эксперименты позволили заключить, что безводный SnCl_2 может быть получен термическим обезвоживанием его

гидратов в изотермических условиях. Нагреванием образцов $\text{SnCl}_2 \cdot 1.81\text{H}_2\text{O}$ при 175°C до постоянной массы (14.57 %) были получены продукты, содержащие 61.4 и 62.1 мас. % Sn (расчетное содержание в SnCl_2 62.26 %). Безводный хлорид олова устойчив до 240°C .

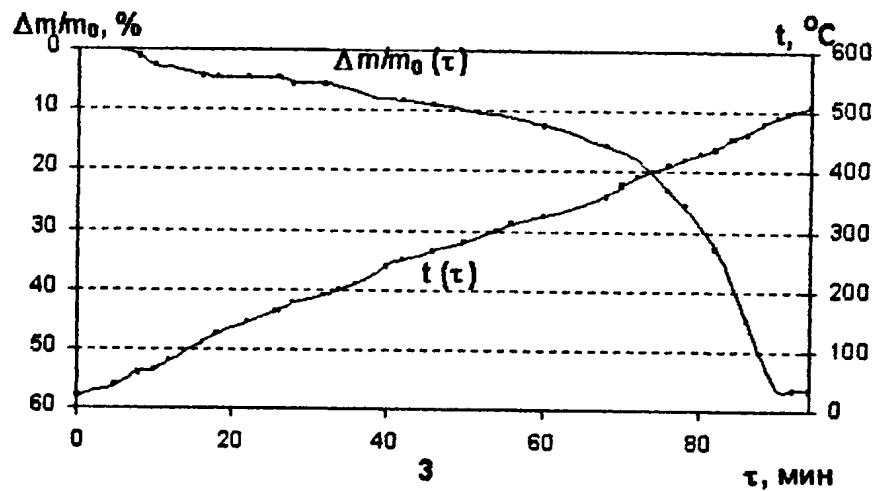
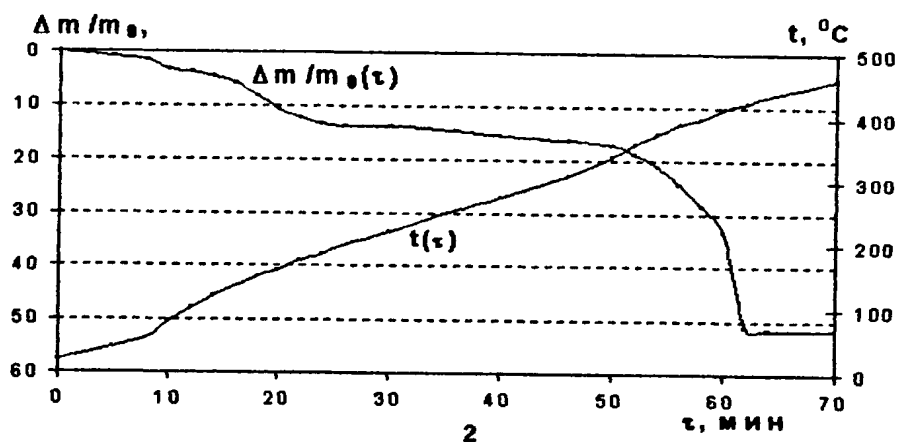
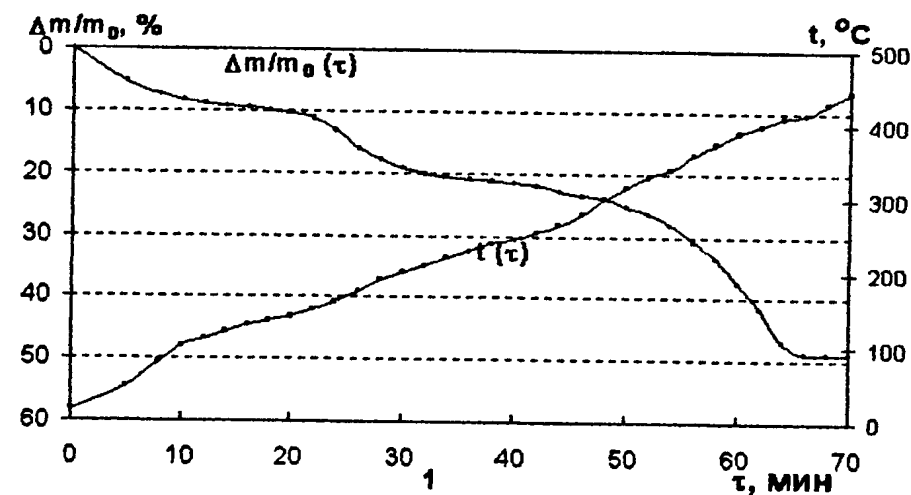


Рис. 10. Термогравиметрические кривые хлорида олова (II) с различным содержанием воды: 1 — 2.82 моль H_2O ; 2 — 1.81 моль H_2O ; 3 — 0.50 моль H_2O

На рис. 11 приведена термогравиграмма $\text{SnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с избытком NH_4HF_2 . Как видно из рисунка, взаимодействие гидратированных образцов SnCl_2 с избытком NH_4HF_2 в условиях непрерывного повышения температуры начиналось уже при 30°C и заканчивалось при $450 - 500^\circ\text{C}$. Однако фторирование протекало слабо, процесс осложнялся гидролизом, окислением и улетучиванием части продуктов, поэтому относительная убыль массы в конце его была всегда больше, чем рассчитанная для образования какого-либо одного вещества. Так, при реагировании смеси $\text{SnCl}_2 \cdot 1.36 \text{H}_2\text{O} + 1.71\text{NH}_4\text{HF}_2$ величина $\Delta m/m_0$ составила 71.3 %, в то время как при образовании SnO , SnO_2 , SnF_2 и SnCl_2 она должна была бы составить 56.70, 51.65, 49.62 и 39.13 мас. %.

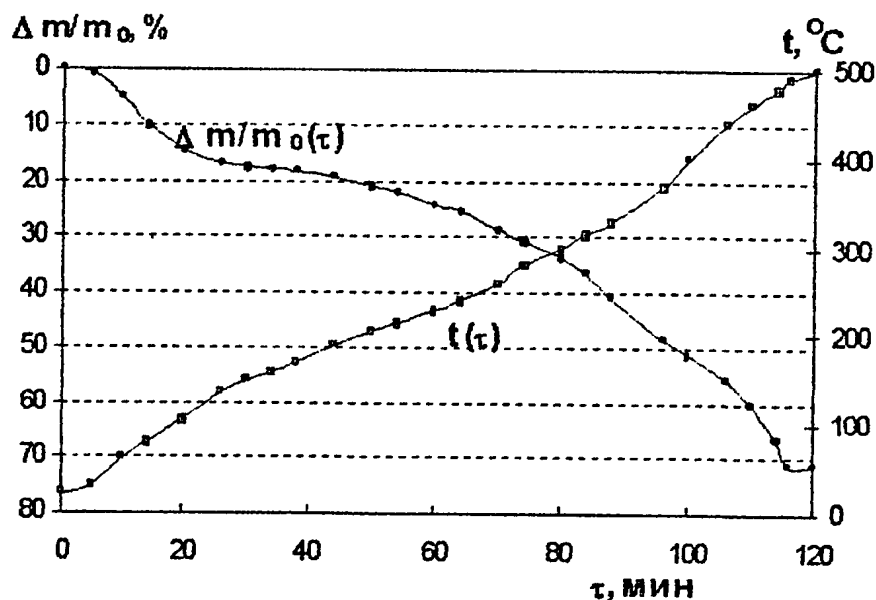


Рис. 11. Термогравиграмма фторирования хлорида олова(II)

Для изучения влияния температуры процесса фторирования на состав получаемых продуктов был проведен ряд экспериментов в изотермических условиях и при одинаковых соотношениях исходных реагентов. Опыты проводили при температурах 170, 190 и 230°C , которым соответствовали следующие молярные соотношения исходных реагентов: $\text{SnCl}_2:\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1.00:4.71, 1.00:5.02, 1.00:5.10$ (рис. 12).

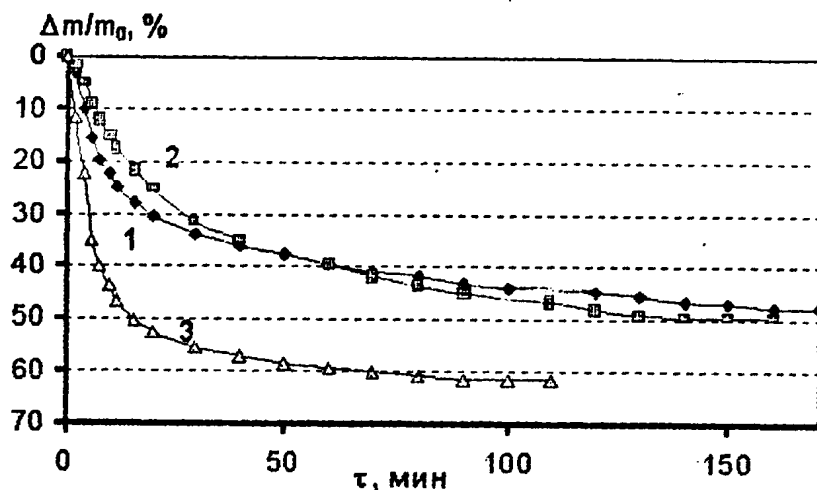


Рис. 12. Гравиграммы фторирования хлорида олова(II) при температурах 170 °C (1), 190 °C (2), 230 °C (3)

Конечное относительное изменение массы составило при 170 °C 47.6 %, при 190 °C – 49.5 % и при 230 °C – 61.4 %. Величина $\Delta m/m_0$ при 230 °C отвечает образованию безводного SnCl_2 (62.4 %), а при 170 и 190 °C – не отвечает ни одному из продуктов (конечная убыль массы до SnO 70.6, 71.7 %, SnF_2 65.8, 67.1 %, SnO_2 67.1, 68.3 %, SnCl_2 58.6, 60.1 %). Химический анализ полученных продуктов показал, что содержание олова составляет соответственно 41.9, 41.5 и 59.8 % (содержание Sn в SnCl_2 62.57 %).

Исследование взаимодействия в изотермических условиях при 170, 190 и 230 °C при различных избытках NH_4HF_2 не позволило выделить какой-либо индивидуальный продукт. Поэтому фторирование SnCl_2 с помощью NH_4HF_2 не может быть признано удобным способом синтеза SnF_2 .

4. 4 Исследование свойств SnO и его фторирования

Еще один распространенный оловосодержащий продукт – его оксид, который обычно используют для синтеза дифторида с помощью фтористоводородной кислоты. Для сопоставления целесообразно было провести исследование и его взаимодействия с гидродифторидом аммония.

Здесь, как и в случае дихлорида олова, требовалось предварительно исследовать свойства самого SnO . Известно, что оксид двухвалентного олова окисляется при нагревании с образованием SnO_2 . Однако нельзя с

уверенностью сказать, при каких условиях проходит процесс окисления, так как разные источники указывают различные значения температур. Кроме того, условия могут зависеть от характеристик исходного оксида, поэтому было целесообразным изучить процесс с использованием конкретного образца.

Результаты гравиметрических исследований приведены на рис.13. Эксперименты показали, что выделенный нами и использованный в работе SnO устойчив при повышении температуры до 380 °С, затем масса навески увеличивается и достигает постоянной величины при 460 °С.

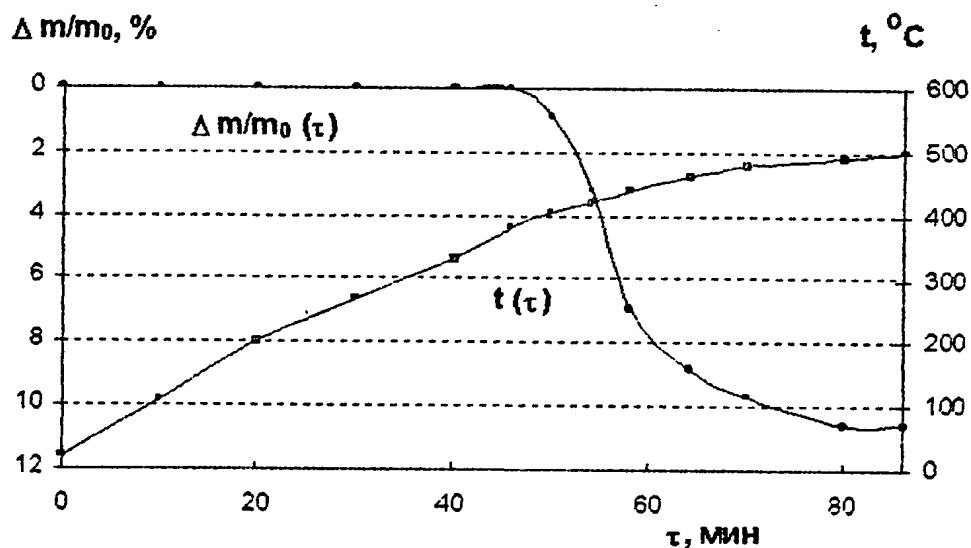
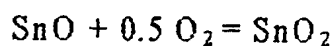


Рис. 13. Термогравиграмма оксида олова(II) на воздухе

Конечное относительное изменение массы (10.6 %) отвечает протеканию окисления до SnO_2 (по расчету 11.87 %):



Термогравиграмма смеси $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{SnO} = 2.22$ (рис. 14, скорость повышения температуры 4 К/мин) показала, что реакция начинается уже при 50 °С, заканчивается при 310 °С и сопровождается убылью массы на 38.8 %. При отношении реагентов 1.0:1.7 фторирование проходило не полностью и оставалась часть непрореагировавшего оксида олова(II).

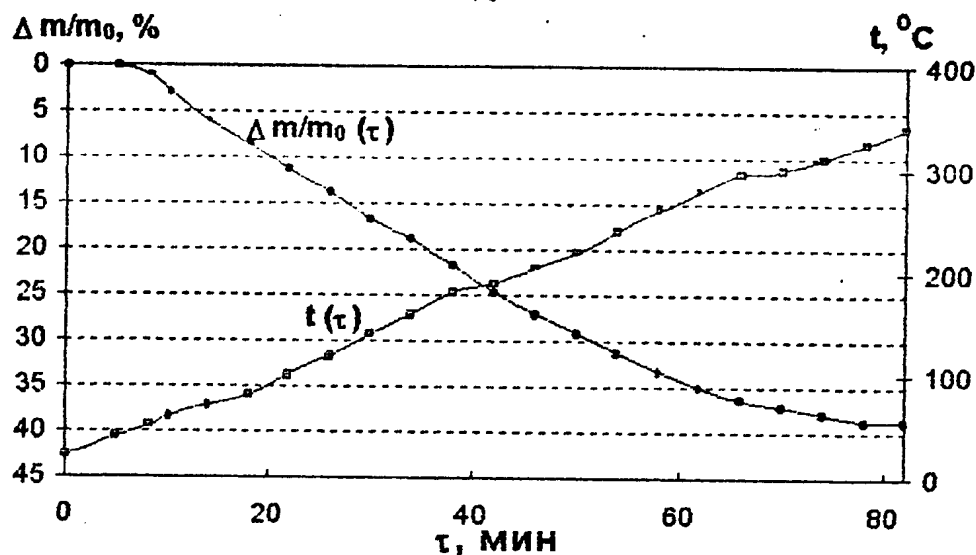
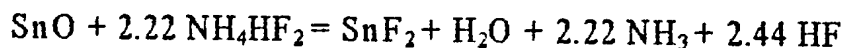


Рис. 14 Термогравиграмма смеси $\text{SnO} + 2.22\text{NH}_4\text{HF}_2$

Рассчитанная для реакции



убыль массы равна 40.04 %, то есть близка к 38.8 %.

Поскольку характер полученной кривой не позволяет определить минимальную температуру, при которой можно получать дифторид олова, а также температуру предполагаемого образования трифторостанната аммония, вторым этапом стало изучение влияния температуры процесса на конечные продукты.

Эксперименты проводили в изотермических условиях при температурах 150, 190, 210 и 230 °C и молярных отношениях исходных $\text{SnO} : \text{NH}_4\text{HF}_2 = 1.00:2.95, 1.00:3.34, 1.00:3.33, 1.00:3.28$ (рис.15). Конечные относительные изменения массы при температурах 150 и 190, 210 и 230 °C составили соответственно 38.8, 40.6, 47.2 и 50.6 %.

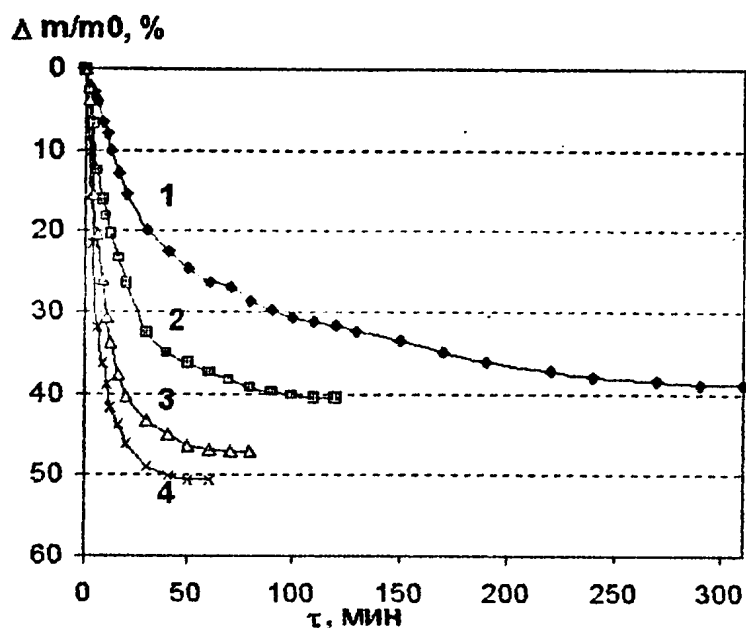


Рис. 15. Термогравиметрические кривые фторирования оксида олова(II) при 150 °С (1), 190 °С (2), 210 °С (3), 230 °С (4)

Полученные результаты указывают на то, что при температурах 150 и 190 °С образуется трифторостаннат аммония, при 230 °С – дифторид олова, а при 210 °С – смесь этих веществ. Результаты гравиметрического и химического анализов приведены в табл. 11.

Таблица 11. Условия и состав продуктов фторирования SnO

Температура, °С	Молярное отношение $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{SnO}$	Экспериментальное относительное изменение массы, %	Рассчитанные относительные изменения массы до:		Содержание Sn в полученных продуктах, мас. %
			NH_4SnF_3	SnF_2	
150	2.95	38.8	36.0	48.3	63.8
190	3.34	40.6	40.4	51.8	64.4
210	3.33	47.2	40.3	51.7	69.3
230	3.28	50.6	39.8	51.3	74.4

При 150 °С фторирование проводили в течение 5 ч, при 230 °С – в течение 1 ч. При молярном отношении $\text{NH}_4\text{HF}_2:\text{SnO} < 2$ фторирование было неполным.

В ходе исследований было установлено, что при фторировании оксида олова(II) гидродифторидом аммония кроме дифторида олова, образование которого происходит при температурах около 230 °С, до 200 °С возможно получение трифторостанната аммония. Процесс, как видно из результатов, при недостаточной длительности также сопровождается образованием трифторостанната аммония (расчетное содержание Sn 61.27 мас. %), который может быть разложен до SnF_2 .

4. 5. Термическое разложение NH_4SnF_3 в присутствии Sn

Поскольку высокий выход по олову при фторировании металла достигается уже при 150-180 °С, когда реакция фторирования заканчивается на стадии образования NH_4SnF_3 , была предпринята попытка увеличить выход по фтору и исследовано влияние добавок Sn на ход термического разложения NH_4SnF_3 . Как можно было ожидать, HF , выделяющийся при термическом разложении, должен фторировать металл. Результаты исследования этого процесса показаны на рис. 16-18.

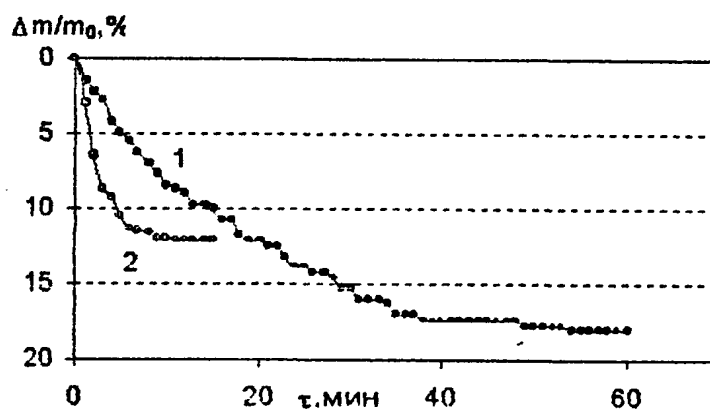


Рис. 16. Термогравиграмма NH_4SnF_3 (1), $\text{NH}_4\text{SnF}_3 + \text{Sn}$ (2)

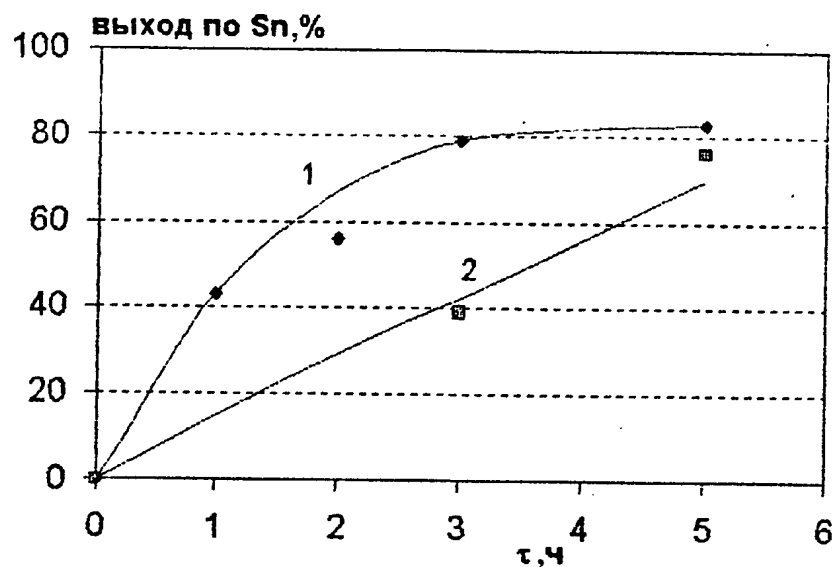


Рис. 17. Зависимость выхода фторида олова от времени фторирования при 160 °C (кривая 2) 180 °C (кривая 1) $\text{NH}_4\text{SnF}_3:\text{Sn} = 2:1$

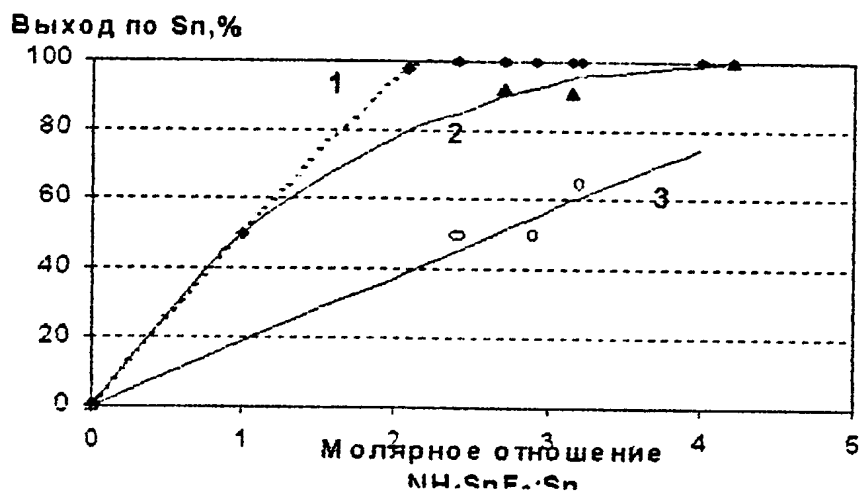
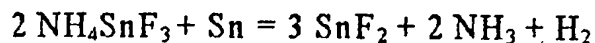


Рис. 18. Зависимость выхода дифторида олова от молярного отношения $\text{NH}_4\text{SnF}_3:\text{Sn}$ расчетный выход (1), 180 °C (2), 150 °C (3)

Видно, что реакция



действительно протекает, причем и в этом процессе главные факторы, которые влияют на степень фторирования Sn, - это температура и длительность.

Обсуждение результатов

Основным итогом работы явился новый, неводный двухстадийный метод синтеза SnF_2 , который позволяет получать дифторид непосредственно из металла и, следовательно, исключить связанные с затратой времени и энергии, а также низким выходом операции получения дихлорида, превращения дихлорида в оксид, многочисленных отмывок оксида, фторирования оксида в растворе HF и выпаривания раствора.

Основные операции разработанного способа не требуют высоких температур (можно ограничиться 180 – 200 °C) и поэтому не сопряжены с опасностью расслаивания имеющих низкие точки плавления реагентов и продуктов в ходе фторирования. Ограничение температуры предотвращает также пиролиз и окисление соединений Sn^{2+} , поэтому синтез может проводиться на воздухе, без использования какой-либо защитной атмосферы.

Для получения очень чистого SnF_2 , как показал наш опыт, может использоваться перекристаллизация из подкисленных HF и обескислороженных водных растворов.

Глава 5. Исследование свойств SnF_2

Итогом предыдущей главы явился новый неводный метод получения фторида олова(II). Однако свойства самого SnF_2 как реагента, его поведение при фторировании и взаимодействие с другими веществами оказались недостаточно освещенными.

Уникальность фторида олова(II) среди многих других веществ проявляется в его необычайно широком температурном диапазоне существования в жидком виде – от 215 до 853 °С. Это свойство могло бы сделать его удобным флюсом или средой для фторирования, поскольку реакции в жидкой фазе обычно протекают с большей скоростью и менее затрудненным теплообменом, чем твердофазные процессы. Особый интерес представляют реакции, в которых SnF_2 выступает окислителем: при этом должно выделяться металлическое олово, которое легко отделяется от других продуктов взаимодействия.

Это определило цель работы – изучение устойчивости SnF_2 , проведение расчета термодинамических характеристик реакций SnF_2 и экспериментальная проверка выводов из этих расчетов.

5.1 Определение энтальпии образования SnF_2 *

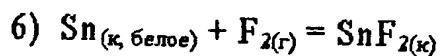
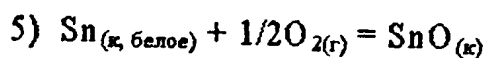
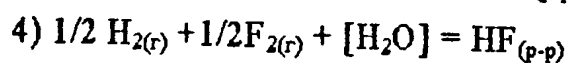
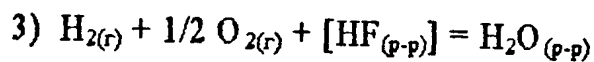
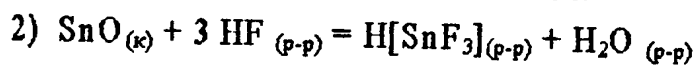
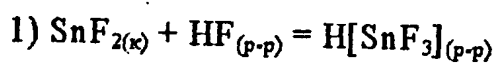
Имеющиеся в литературе значения термодинамических функций SnF_2 (см. литературный обзор) весьма противоречивы (разброс экспериментально определенных величин энтальпии образования составил от –672 до –736 кДж/моль). Поэтому, прежде всего, необходимо было определить эту величину, что позволило бы корректно выполнить термодинамические расчеты реакций с участием SnF_2 .

* Работа выполнена совместно с д. х. н. проф. Соловьевым С. Н. на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева

Измерение энтальпий проводили при 298.15 К в калориметре с изотермической оболочкой [189, 190]. Калориметрический сосуд для предотвращения коррозии был покрыт парафином, в серии специальных опытов было показано, что материал калориметрического сосуда при этом не взаимодействует с используемой кислотой.

Измерение температуры в опытах проводили полупроводниковым термометром сопротивления, включенным в мостовую измерительную схему. Термометрическая чувствительность калориметрической установки составила $1.4 \cdot 10^{-4}$ К, калориметрическая чувствительность – 0.1 Дж.

Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом с систематической погрешностью не более 0.1 %. Надежность работы установки проверяли путем измерения энтальпии растворения хлорида калия в воде. Полученное значение 17.49 ± 0.11 кДж/моль при моляльности раствора 0.07 в пределах погрешности совпадает с наиболее надежными литературными данными [57]. Для определения энтальпии образования был использован следующий термохимический цикл:



$$\Delta \text{H}_6 = -\Delta \text{H}_1 + \Delta \text{H}_2 - \Delta \text{H}_3 + 2\Delta \text{H}_4 + \Delta \text{H}_5$$

Таблица 12. Энтальпии (ΔH_i , кДж/моль) реакций (i)

термохимического цикла

I	$-\Delta \text{H}_i$	I	$-\Delta \text{H}_i$
1	2	3	4
1	12.0 ± 0.3	4	322.55 ± 0.65

1	2	3	4
2	67.2 ± 1.4	5	280.71 ± 0.20
3	285.83 ± 0.05		

В результате стандартная энтальпия образования SnF_2 при 298.15 К была найдена равной -695.2 ± 1.7 кДж/моль.

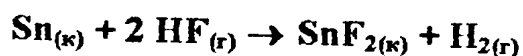
В рамках термохимического изучения фторида олова была выполнена еще одна работа по определению энтальпии образования SnF_2 [191]. В калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии растворения $\text{SnF}_{2(\kappa)}$ в воде при различных концентрациях растворов. По полученным величинам с привлечением литературных данных найдена стандартная энтальпия растворения SnF_2 в воде при 298.15 К и вычислена стандартная энтальпия образования SnF_2 . Стандартная энтальпия растворения SnF_2 в воде найдена равной 17.4 ± 0.9 кДж/моль. Полученное значение совместно со стандартными энтальпиями образования иона Sn^{2+} (-8.9 ± 1.0 кДж/моль [190]) и иона F^- (-335.35 ± 0.65 кДж/моль [190]) позволили вычислить стандартную энтальпию образования $\text{SnF}_{2(\kappa)}$ при 298.15 К, оказавшуюся равной -697.0 ± 1.6 кДж/моль. Это значение совпадает в пределах погрешности с величиной стандартной энтальпии образования SnF_2 , полученной ранее. Поэтому для дальнейших термодинамических расчетов целесообразно использовать средневзвешенную величину из двух независимых определений: $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -696.1 \pm 1.2$ кДж/моль.

5.2. Расчет равновесия реакций фторирования

Поскольку данные по фторированию металлов гидродифторидом аммония отсутствуют, задачей работы явилось определение возможности и условий получения SnF_2 и PbF_2 из металла.

Исходные величины для термодинамического расчета взяты по [57]. Принято допущение, что $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ и стандартные энтальпии и энтропии соответствующих реакций равны.

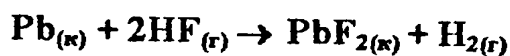
Таблица 13. Термодинамические характеристики реакции



Т, К	ΔG° , кДж/моль	K_p	Равновесное давление, атм	
			HF	H ₂
298	-102.6	$9.52 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{-9}$	0.9999999999
400	-85.1	$1.27 \cdot 10^{11}$	0.00000281	0.99999719
500	-67.9	$1.22 \cdot 10^7$	0.000286	0.999714
600	-50.7	$2.56 \cdot 10^4$	0.00623	0.99377
700	-33.5	$3.13 \cdot 10^2$	0.0549	0.9451
800	-16.3	$1.15 \cdot 10$	0.2546	0.7454
900	0.1	0.88	0.6398	0.3602

Как видно из табл. 13, равновесие реакции сильно сдвинуто в сторону образования фторида олова(II). Константа равновесия процесса фторирования уменьшается с ростом температуры. Энергия Гиббса в широком интервале температур имеет отрицательное значение. Таким образом, фторирование металлического олова с помощью фтористого водорода термодинамически вероятно. Высокая термодинамическая вероятность реакции металлического олова с безводным HF была подтверждена экспериментально: SnF₂ был получен в результате двенадцатичасового фторирования в автоклаве при 160 °С.

Таблица 14. Термодинамические характеристики реакции

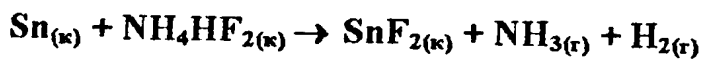


Т, К	ΔG° , кДж/моль	K_p	Равновесное давление, атм	
			HF	H ₂
1	2	3	4	5
298	-84.1	$5.5 \cdot 10^{14}$	0.000000042	0.999999958

1	2	3	4	5
400	-67.1	$5.75 \cdot 10^8$	0.0000417	0.9999583
500	-50.3	$1.79 \cdot 10^5$	0.004248	0.995752
600	-33.5	$8.25 \cdot 10^2$	0.03421	0.96579
700	-16.7	$1.76 \cdot 10$	0.2116	0.7884
800	0.1	0.985	0.6206	0.3794
900	16.9	0.104	0.9133	0.0867

Для свинца, как видно из данных табл. 14, сохраняются те же закономерности что и для олова. Однако, термодинамическая вероятность образования PbF_2 при фторировании металла ниже, чем для аналогичных процессов с участием олова.

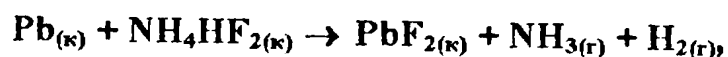
Таблица 15. Термодинамические характеристики реакции



Т, К	ΔG° , кДж/моль	K_p	Равновесное давление, атм	
			NH_3	H_2
298	-17.17	$1.02 \cdot 10^3$	31.94	31.94
400	-61.44	$1.05 \cdot 10^8$	$1.024 \cdot 10^4$	$1.024 \cdot 10^4$
500	-86.25	$1.02 \cdot 10^9$	$3.194 \cdot 10^4$	$3.194 \cdot 10^4$

Как видно из расчетов, приведенных в табл. 15, равновесие реакции смещено в сторону продуктов фторирования. Энергия Гиббса в интервале температур 298 – 500 К имеет отрицательное значение, что говорит о возможности фторирования металла гидродифторидом аммония. Константа равновесия растет с увеличением температуры. Равновесное давление паров NH_3 и H_2 велико.

Таблица 16. Термодинамические характеристики реакции



Т, К	ΔG° , кДж/моль	K_p	Равновесное давление, атм	
			NH_3	H_2
298	1.29	0.59	0.768	0.768
400	- 43.51	$4.8 \cdot 10^5$	692.8	692.8
500	- 68.71	$1.5 \cdot 10^7$	$3.873 \cdot 10^3$	$3.873 \cdot 10^3$

Для свинца сохраняются те же закономерности, что и для олова, однако его фторирование с помощью гидродифторида аммония менее термодинамически вероятно.

Если сопоставить термодинамические расчеты реакций фторирования металлов гидродифторидом аммония и фтористым водородом, то видно, что оба реагента обладают высокой реакционной способностью и могут фторировать металл. При низких температурах термодинамически более вероятно фторирование газообразным HF, а при высоких – расплавленным NH_4HF_2 .

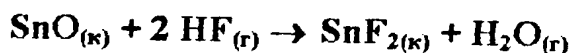
Таблица 17. Термодинамические характеристики реакции



Т, К	ΔG° , кДж/моль	K_p	Равновесное давление, атм
			H_2
298	633	0	0
400	547.00	$3.7 \cdot 10^{-72}$	$3.7 \cdot 10^{-72}$
500	481.20	$5.3 \cdot 10^{-51}$	$5.3 \cdot 10^{-51}$

Энергия Гиббса реакции фторирования положительна, т. е. термодинамически фторирование свинца с образованием NH_4F невозможно.

Таблица 18. Термодинамические характеристики реакции



T, K	ΔG° , кДж/моль	K_p	Равновесное давление, атм	
			HF	H ₂ O
298	-74.32	$1.06 \cdot 10^{13}$	$3.07 \cdot 10^{-7}$	0.999999693
400	-59	$5.06 \cdot 10^7$	0.000141	0.999859
500	-45	$5.02 \cdot 10^4$	0.00445	0.99555
600	-31	$4.99 \cdot 10^2$	0.0482	0.9518
700	-17	$1.8 \cdot 10$	0.210	0.790
800	-3	1.56	0.542	0.458
900	11	0.22	0.843	0.157

Фторирование оксида олова(II) с помощью фтористого водорода возможно даже при низких температурах. Константа равновесия падает с увеличением температуры. Энергия Гиббса реакции фторирования отрицательна в широком интервале температур.

Таблица 19. Термодинамические характеристики реакции



T, K	ΔG° , кДж/моль	K_p	Равновесное давление, атм	
			NH ₃	H ₂ O
298	11.3	0.01	0.1	0.1
400	-35.39	$4.18 \cdot 10^4$	204.5	204.5
500	-63.39	$4.19 \cdot 10^6$	2047	2047

Как видно из расчетов, фторирование оксида олова(II) с помощью гидрофторида аммония термодинамически возможно. Вероятность

фторирования увеличивается с ростом температуры. Равновесное давление паров NH_3 и H_2O в системе велико.

Проведенные термодинамические расчеты реакций фторирования показали, что фторирование металлов и их оксидов возможно как с помощью HF , так и с использованием NH_4HF_2 . Однако, расплавленный NH_4HF_2 - более энергичный фторирующий реагент, чем газообразный HF . Реакции с участием гидродифторида аммония фактически протекают в жидкой фазе и характеризуются высокой скоростью и степенью фторирования.

5. 3. Расчет вероятности реакций SnF_2 с простыми веществами, оксидами и хлоридами

Литературные данные по окислительной способности SnF_2 ограничены статьей [192], авторы которой сообщили, что взаимодействие SnF_2 с ниобием при 375 -500 °С сопровождается образованием NbF_5 с очень небольшой примесью NbF_3 . Известно также, что в безводном состоянии и в водных растворах SnF_2 легко окисляется кислородом воздуха [75], то есть проявляет свойства довольно сильного восстановителя.

Термодинамические расчеты

Величина энтальпии образования фторида олова(II) была уточнена по результатам двух независимых термохимических определений и, на наш взгляд, вполне надежна. Это позволяет корректно выполнить термодинамические расчеты для оценки реакционной способности SnF_2 и в частности – его окислительной способности.

В расчетах использовали значение ΔH° (обр., SnF_2 , к, 298.15 К) = - 696.1 ± 1.2 кДж/моль [193, 191]. Величина $S^\circ(\text{SnF}_2$, к, 298.15 К), определенная по инкрементам [194], составляет 94.14 Дж/(моль·К). Несколько большие значения – около 98 Дж/(моль·К) – получаются при сравнении энтропии дифторидов металлов и самих металлов, а также дифторидов и оксидов тех же металлов (для SnO принимали значение -280.71 кДж/моль [195]), поэтому приняли величину, приведенную в базе данных программы “Химический верстак” и равную 96.2 Дж/(моль·К). Значения энтальпии и энтропии позволили оценить

стандартную энергию Гиббса образования SnF_2 , которая оказалась равной $-649 \pm 5 \text{ кДж/моль}$. Дальнейшие расчеты проводили, используя приведенные величины и данные справочников [1, 195].

Расчеты проведены для реакций двух типов:

- 1) взаимодействия SnF_2 с простыми веществами;
- 2) обменного взаимодействия SnF_2 с оксидами металлов.

Результаты части расчетов представлены в табл. 20. Погрешности представленных величин энтальпий и энергии Гиббса реакций составляют от нескольких единиц до 20 кДж/моль .

Таблица 20. Термодинамические характеристики реакций SnF_2 с простыми веществами

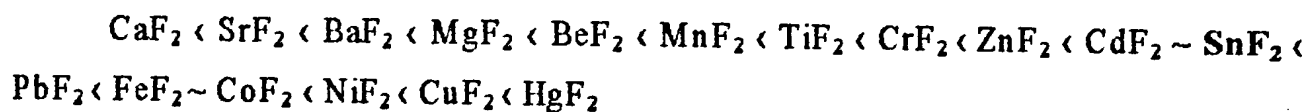
Уравнение реакции	$\Delta H^\circ_{298},$ кДж/моль SnF_2	$\Delta G^\circ_{298},$ кДж/моль SnF_2
$\text{Cu}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{CuF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	154	159
$\text{Be}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{BeF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	-331	-330
$\text{Zn}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{ZnF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	-68	-64
$\text{Cd}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{CdF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	-4	0
$2\text{Al}_{(к)} + 3\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{AlF}_{3(к)} + 3\text{Sn}_{(к)}$	-311	-305
$\text{Si}_{(к)} + 2\text{SnF}_{2(к)} = \text{SiF}_{4(г)} + 2\text{Sn}_{(к)}$	-111	-137
$\text{Ge}_{(к)} + 2\text{SnF}_{2(к)} = \text{GeF}_{4(г)} + 2\text{Sn}_{(к)}$	100	74
$\text{Pb}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{PbF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	19.5	18.5
$\text{Ti}_{(к)} + 2\text{SnF}_{2(к)} = \text{TiF}_{4(к)} + 2\text{Sn}_{(к)}$	-128.5	-130.5
$\text{Zr}_{(к)} + 2\text{SnF}_{2(к)} = \text{ZrF}_{4(к)} + 2\text{Sn}_{(к)}$	-259.5	-256
$\text{Hf}_{(к)} + 2\text{SnF}_{2(к)} = \text{HfF}_{4(к)} + 2\text{Sn}_{(к)}$	-269	-266
$2\text{V}_{(к)} + 3\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{VF}_{3(к)} + 3\text{Sn}_{(к)}$	-290.5	-
$2\text{V}_{(к)} + 5\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{VF}_{5(г)} + 5\text{Sn}_{(к)}$	121.7	98.9
$2\text{Nb}_{(к)} + 5\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{NbF}_{5(к)} + 5\text{Sn}_{(к)}$	-29	-30.5
$2\text{Ta}_{(к)} + 5\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{TaF}_{5(к)} + 5\text{Sn}_{(к)}$	-65	-67

$2\text{Cr}_{(\kappa)} + 3\text{SnF}_{2(\kappa)} = 2\text{CrF}_{3(\kappa)} + 3\text{Sn}_{(\kappa)}$	-76.5	-76
$\text{Mn}_{(\kappa)} + \text{SnF}_{2(\kappa)} = \text{MnF}_{2(\kappa)} + \text{Sn}_{(\kappa)}$	-151	-155.5
$\text{Fe}_{(\kappa)} + \text{SnF}_{2(\kappa)} = \text{FeF}_{2(\kappa)} + \text{Sn}_{(\kappa)}$	35	31
$2\text{Fe}_{(\kappa)} + 3\text{SnF}_{2(\kappa)} = 2\text{FeF}_{3(\kappa)} + 3\text{Sn}_{(\kappa)}$	29	-
$\text{Co}_{(\kappa)} + \text{SnF}_{2(\kappa)} = \text{CoF}_{2(\kappa)} + \text{Sn}_{(\kappa)}$	30	28
$\text{Ni}_{(\kappa)} + \text{SnF}_{2(\kappa)} = \text{NiF}_{2(\kappa)} + \text{Sn}_{(\kappa)}$	38	38.5

Из приведенных данных видно, что SnF_2 действительно может выступать окислителем и использоваться при синтезе, например, дифторидов бериллия и марганца, трифторидов алюминия и хрома, тетрафторидов титана, циркония и гафния, и даже пентафторидов ниобия и тантала.

Наибольшее значение, по-видимому, имеет синтез таким путем тетрафторида титана и пентафторидов, поскольку эти вещества обычно получают лишь по реакциям с элементарным фтором. Вероятно, что к этому перечню можно добавить некоторые твердые трифториды и тетрафториды, поскольку SnF_2 реагирует в расплавленном состоянии, и при определении характеристик реакции необходимо учитывать энтальпию плавления (оценивается величиной около 38 кДж/моль) [76]. Реакции с участием не кристаллического, а расплавленного дифторида олова должны протекать с большим выделением (или меньшим поглощением) тепла.

По окислительной способности (по убыванию абсолютного значения ΔG°_{298}) в ряду других дифторидов металлов SnF_2 занимает место между ZnF_2 и PbF_2 , соответствуя CdF_2 :



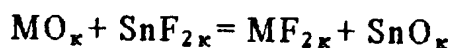
Однако низкие температуры плавления SnF_2 и Sn выделяют дифторид из этого ряда по скорости фторирования металлов и удобству разделения получаемых продуктов.

В рассмотренном ряду обращает на себя внимание довольно закономерное, соответствующее положению металлов в Периодической

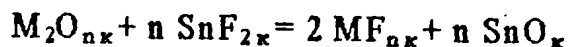
системе, размещение дифторидов тяжелых непереходных металлов II группы и почти не связанное с положением металлов в Периодической системе размещение других дифторидов. Лишь в случае $Zn - Cd - Hg$ имеется связь с атомной массой металла. При этом для дифторидов непереходных металлов II группы разница в ΔG°_{298} между конечными членами ряда составляет всего лишь 46 кДж/моль, в то время как для остальных – более 100 кДж/моль.

Если сравнивать по величинам энергии Гиббса окислительную и фторирующую способность по отношению к простым веществам дифторида олова и таких реагентов, как фтористый водород и гидродифторид аммония [164], то можно констатировать, что дифторид олова – существенно более слабый окислитель.

По отношению к оксидам металлов SnF_2 проявляет меньшую реакционную способность: при 298 К энергия Гиббса всех рассмотренных реакций типа

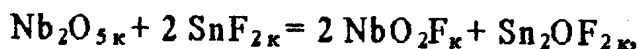


или



положительна и превышает 60 кДж/моль SnF_2 .

По-видимому, более вероятны реакции образования оксифторидов, например,



однако для расчета их термодинамических характеристик нет исходных данных и, кроме того, они не представляют интереса для проведения синтезов.

Из-за отсутствия надежной величины энергии Гиббса образования $SnCl_2$ пока невозможно оценить и вероятность обменного взаимодействия SnF_2 с галогенидами металлов, хотя в ряде случаев (взаимодействие SnF_2 с CCl_4 до $SnCl_2$ и газообразного $CClF_3$) реакции, как показали расчеты, должны быть экзотермичными. Можно предполагать, что вероятен, по крайней мере, частичный обмен фтора на хлор, содержащийся в хлорорганических соединениях.

5. 4. Изучение реакций SnF_2

Проведенные в предыдущем разделе термодинамические расчеты показали, что SnF_2 является восстановителем и способен фторировать многие металлы. С целью экспериментального подтверждения выводов из расчетов и определения условий получения фторидов были проведены эксперименты по фторированию некоторых металлов фторидом олова(II). Однако прежде всего следовало изучить устойчивость использованных образцов дифторида олова.

Изучение устойчивости SnF_2 на воздухе

Для исследований использовали полученный нами фторид олова(II), синтез которого описан в разделе 2.1. Термогравиметрическому исследованию подвергали образцы разных партий, поэтому некоторые из них могли содержать остаточную влагу.

Термогравиметрический анализ, проведенный в политермических условиях показал, что интенсивная убыль массы начинается при температурах выше 350°C и заканчивается при 480°C (скорость повышения температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) (рис.19).

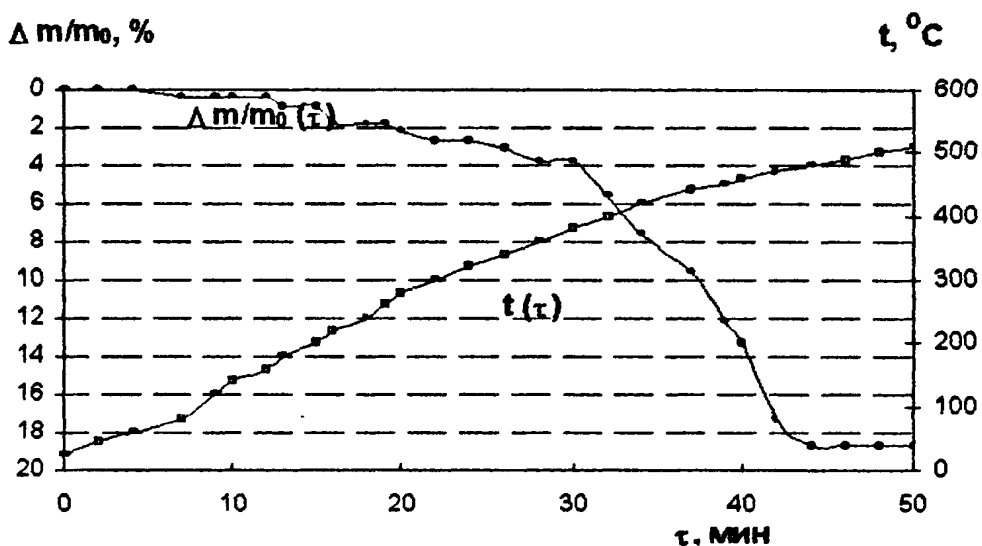


Рис. 19 Термогравиграмма SnF_2

Конечная относительная убыль массы составила 18.66% , что несколько превышает расчетное значение до SnO (14.04%) и значительно отличается от расчетной величины до SnO_2 (3.83%). В результате был получен продукт

черного цвета (SnO) с белым налетом на поверхности (SnO_2). Представленные результаты свидетельствуют о том, что SnF_2 на воздухе действительно подвергается пирогидролизу и окислению.

Опыты, проведенные на воздухе в изотермических условиях при температурах 100, 150, 180 °C показали, что SnF_2 устойчив в этих условиях. При температурах выше 200 °C образовывался SnO . Таким образом, SnF_2 устойчив к пирогидролизу и окислению при температурах не выше 180 °C.

Термогравиметрический анализ, проведенный в токе сухого кислорода (газ предварительно пропускали через KOH) показал (рис. 20), что конечная относительная убыль массы составила 9.73 мас. % (на воздухе это значение соответствовало 18.66 мас. %). Это меньше, чем расчетное значение до SnO (14.04 %). В результате образовался продукт серого цвета – вероятно, смесь SnF_2 и SnO .

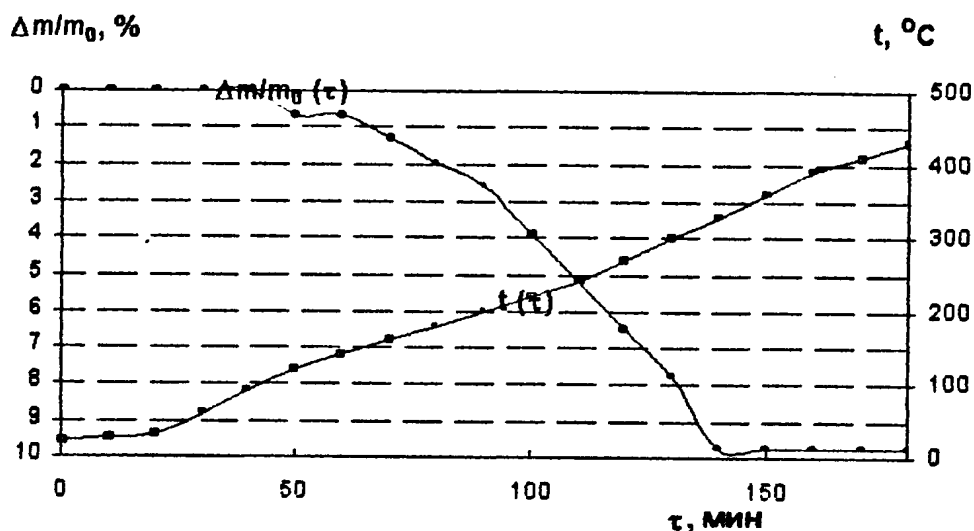


Рис. 20. Термогравиграмма SnF_2 в токе кислорода

В итоге можно заключить, что полученный нами фторид олова(II) устойчив при температурах до 180 °C.

Изучение реакций SnF_2 с металлами

Термодинамические расчеты, проведенные с использованием уточненных значений термодинамических функций, показали, что SnF_2 способен взаимодействовать со многими металлами. Наибольшее значение, по-видимому, представляет синтез тетрафторида титана и пентафторидов,

поскольку эти вещества обычно получают лишь по реакциям с элементарным фтором.

Эксперименты проводили с использованием SnF_2 , синтез которого описан в разделе 2.1, а также Al, Si, Pb, Ti, Zr, Nb и Ta, происхождение которых охарактеризовано в табл. 1.

Смеси металлов со SnF_2 общей массой 1-10 г помещали в ампулу из фторопласта-4 объемом 75 см^3 , ампулу закрывали заворачивающейся крышкой и выдерживали в течение 1.0-1.75 ч при температуре 230-250 °C. После охлаждения содержимое ампулы взмучивали водой, собирали, высушивали и взвешивали образовавшееся металлическое олово. Олово обычно выделялось в виде одной-двух застывших капель, которые легко отделялись от остальных продуктов. Результаты представлены в табл. 21.

Таблица 21. Выход олова в реакциях окисления некоторых металлов и кремния

Исходное вещество, М	Молярное отношение $\text{SnF}_2:\text{M}$	Температура, °C	Длительность, ч	Предпола- гаемые продукты	Выход Sn, %
1	2	3	4	5	6
Al	1.65	250	1.00	$\text{AlF}_3 + \text{Sn}$	1.5
	2.63	250	1.00	$\text{AlF}_3 + \text{Sn}$	1.5
Si	1.24	250	1.00	$\text{SiF}_4 + \text{Sn}$	47.8
	2.00	250	1.00	$\text{SiF}_4 + \text{Sn}$	76.8
Pb	2.36	240	1.00	$\text{PbF}_2 + \text{Sn}$	0
Ti	4.04	230	1.00	$\text{TiF}_4 + \text{Sn}$	13.8
	13.50	230	1.00	$\text{TiF}_4 + \text{Sn}$	9.9
Zr	2.10	240	1.50	$\text{ZrF}_4 + \text{Sn}$	66.5
	4.00	240	1.50	$\text{ZrF}_4 + \text{Sn}$	44.8
	6.00	240	1.50	$\text{ZrF}_4 + \text{Sn}$	30.8
V	1.55	240	1.50	$\text{VF}_3 + \text{Sn}$	11.5

	2.68	240	1.50	$\text{VF}_3 + \text{Sn}$	21.6
Nb	6.42	240	1.50	$\text{NbF}_5 + \text{Sn}$	19.8
	10.00	240	1.50	$\text{NbF}_5 + \text{Sn}$	16.6
Ta	1.46	240	1.00	$\text{TaF}_5 + \text{Sn}$	9.2
	4.30	240	1.00	$\text{TaF}_5 + \text{Sn}$	0
Cr	2.05	230	1.75	$\text{CrF}_3 + \text{Sn}$	6.8
	5.50	230	1.75	$\text{CrF}_3 + \text{Sn}$	4.9
1	2	3	4	5	6

Визуально было обнаружено образование помимо олова при взаимодействии хрома темно-зеленого продукта (соответствует цвету CrF_3), при взаимодействии ванадия – продукта черного цвета. В остальных случаях продукты были бесцветны или имели желтоватый оттенок.

Выход по олову определяли как отношение количества образовавшегося металлического олова к количеству олова в исходной навеске. Считали, что образования сплавов олова с фторируемыми металлами и комплексных фторидов не происходит. Предполагаемый выход по фториду металла определяли, исходя из выхода по олову и молярного отношения компонентов в исходной смеси.

Как видно из результатов, даже при относительно низких температурах SnF_2 проявляет относительно высокую реакционную способность и действительно позволяет проводить синтез не только трифторида ванадия и тетрафторида циркония (здесь был достигнут наибольший выход по фториду), но и таких летучих фторидов, как тетрафторид титана (выход доходил до 68 %), пентафториды ниобия (выход до 66 %) и, вероятно, тантала. Низкий выход Sn в случае фторирования Ta связан предположительно с тем, что поверхность используемых в опытах таблеток была покрыта слоем оксидов, которые обладают существенно меньшей реакционной способностью. В случае Al и Pb реакции фторирования сильно замедлялись после образования пленок

фторидов, обладающих, как известно, защитными свойствами (экранирующим действием).

Повышение длительности процесса и особенно его температуры должно приводить к увеличению выхода продуктов фторирования. Это было показано на примере фторирования титана (табл. 22).

Таблица 22. Выход олова в реакции окисления титана

Температура, °C	Молярное отношение $\text{SnF}_2:\text{Ti}$	Длительность, ч	Выход (%) по	
			Sn	Ti
260	4.00	1.0	13.7	27.4
290	3.98	1.0	18.9	37.6
340	3.99	1.0	26.1	52.1
360	3.99	0.67	22.1	44.1
360	6.00	1.0	18.0	54.0
440	3.99	1.0	28.4	56.7
440	4.00	1.0	27.7	55.4

Однако как видно из табл. 22, количественный выход TiF_4 даже при двукратном избытке SnF_2 не достигается. Из сопоставления с данными табл. 20 можно заключить, что избыток должен быть еще большим.

Приведенные в табл. 21 и 22 величины выхода даны, как уже говорилось, без учета возможности образования сплавов олова. Если образуются сплавы олова с металлами, имеющими меньшую молекулярную массу (Si, Ti, Zr, V, Cr), то величины выхода необходимо считать заниженными, а с танталом, имеющим большую молекулярную массу, - завышенными. Однако, судя по тому, что олово при всех условиях выделялось в виде застывшей капли, образования сплавов в заметных количествах не происходило.

При использовании дифторида олова для фторирования металлов помимо простых фторидов могут образовываться и комплексные фториды, например

SnSiF_6 , $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}]\text{TiF}_6$ или подобные им. Вероятно, это также могло быть причиной отличия рассчитанных для образования простых фторидов величин выхода (приведены в табл. 21 и 22) от истинных.

Отличительной особенностью изученных реакций является то, что может происходить расслаивание друг от друга как исходных реагентов (исходных металлов и расплавленного SnF_2), так и конечных продуктов (полученных фторидов и расплавленного Sn). При избытке SnF_2 он отделяется и от Sn , и от продуктов фторирования. Вероятно, это и сказывается на выходе продуктов фторирования.

Для снижения температуры фторирования была предпринята попытка использования смеси SnF_2 – PbF_2 . Эти дифториды, как показывают предварительные результаты исследования диаграммы плавкости (проведены д.х.н. П. П. Федоровым и его сотрудниками), образуют эвтектику. Температура плавления эвтектики близка к 190°C , содержание в ней SnF_2 – к 90 мол. %. Однако выход олова лишь в случае фторирования титана оказался таким же, как в случае чистого SnF_2 (при молярном соотношении 3.99:1.00, температуре 290°C и длительности 1.00 ч он был равен 20.3 %). В других случаях он был даже ниже, чем при использовании только SnF_2 (кремний: 1.99:1.00; 290°C ; 1.00 ч; 76.4 %; цирконий: 1.96:1.00; 290°C ; 0.67; 43.0 %).

Можно полагать, что способностью фторировать металлы обладает и расплавленный PbSnF_4 , однако и его фторирующая способность должна быть ниже, чем у SnF_2 .

Общий итог работы, таким образом, состоит в доказательстве фторирующей способности SnF_2 и возможности использования этого реагента, который легко получается с помощью фтористоводородной кислоты или гидродифторида аммония, в синтезах, которые ранее проводились с использованием элементного фтора.

Гидролитическое поведение и растворимость фторидов Sn^{2+}

Как уже отмечалось в литературном обзоре, SnF_2 подвержен процессам гидролиза и окисления в водных растворах. Это является основной проблемой

синтеза фторсодержащих соединений двухвалентного олова из водных сред. Поэтому задачей следующей серии экспериментов явилось изучение поведения SnF_2 в водных растворах.

Растворы различной концентрации SnF_2 были приготовлены с расчетом получения осадка в количествах, достаточных для его анализа. Растворы готовили на обескислороженной воде (обескислороживание проводили путем двухчасового кипячения) и хранили в закрытых емкостях. Растворы были выдержаны в течение 56 суток. Полученные результаты представлены в табл. 23.

Таблица 23. Изучение поведения SnF_2 в системе $\text{SnF}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Исходная концентрация SnF_2		Конечная концентрация SnF_2		Изменение содержания Sn^{2+} , %	Содержание Sn^{2+} в продуктах гидролиза	
г/л	Моль/л	г/л	моль/л		Sn^{2+}	$\text{Sn}_{\text{общ.}}$
15.02	0.0956	10.42	0.0665	30.6	30.62	-
18.27	0.1166	11.56	0.07377	36.7	26.36	-
100.10	0.6388	74.90	0.4780	25.2	30.06	-
109.95	0.7017	75.60	0.4825	31.2	26.73	48.89
219.59	1.4014	184.89	1.1799	15.8	29.71	49.51
299.56	1.9118	229.55	1.4649	14.7	33.64	-
400.03	2.5530	373.70	2.385	6.6	-	-
500.28	3.1928	463.80	2.9599	7.30	-	-
599.77	3.8277	575.05	3.6699	4.12	-	-

При выдержке растворов наблюдалось помутнение и в результате во всех случаях наблюдалось образование бесцветных осадков (или с желтоватым оттенком). Из результатов, приведенных в табл. 23 видно, что содержание Sn^{2+} в твердых продуктах не отвечает ни одному из возможных продуктов гидролиза SnF_2 — эта величина значительно ниже расчетной. Так, расчетное содержание двухвалентного олова в предполагаемых продуктах гидролиза составляет: $\text{Sn}(\text{OH})_2$ - 77.73 %, $\text{Sn}(\text{OH})\text{F}$ - 76.73 %, Sn_2OF_2 - 81.47 %, Sn_4OF_6 - 78.50 %.

Гравиметрический анализ продуктов гидролиза, проведенный в политермических условиях в интервале температур 20 – 200 °С показал наличие влаги в образцах. Так, для осадка, полученного из раствора с исходной концентрацией SnF_2 15.02 г/л конечное относительное изменение массы составило 17.17 %, из раствора с концентрацией 100.10 г/л – 20.05 %. Но даже с учетом содержания влаги содержание Sn(II) в образцах не соответствует ни одному из возможных продуктов гидролиза. Рентгенофазовый анализ показал аморфность продуктов. Очевидно, что наряду с гидролизом протекало и окисление олова. Видимо предварительное двухчасовое кипячение не позволяет полностью удалить кислород из раствора.

Влияние введения HF в систему $\text{SnF}_2\text{--H}_2\text{O}$

Как отмечалось в литературном обзоре, введение минеральных кислот предотвращает процесс гидролиза. Для определения оптимальных условий (концентрации фтористоводородной кислоты, при которой гидролиз SnF_2 подавляется) провели серию экспериментов – готовили растворы с различной концентрацией SnF_2 и HF . Время выдержки растворов составило от 4 до 21 суток. Результаты экспериментов представлены в табл. 24.

Таблица 24. Исследование гидролиза в системе $\text{SnF}_2\text{--HF--H}_2\text{O}$

Исходная концентрация SnF_2		Кон- цен- трация HF , моль/л	Конечная концентрация SnF_2		Конеч- ная концен- трация HF , моль/л	Уменьше ние содер- жания Sn^{2+} , %	Время выдерж- ки, сут.
Г/л	моль/ л		г/л	моль/ л			
1	2	3	4	5	6	7	8
5.73	0.036	0.054	5.02	0.032	0.062	12.40	5
12.60	0.080	0.161	12.48	0.079	0.163	0.95	21
14.35	0.092	0.137	12.71	0.081	0.159	11.43	4
30.40	0.194	0.223	26.80	0.171	0.269	11.84	7
44.29	0.283	0.461	43.08	0.275	0.477	2.73	7

1	2	3	4	5	6	7	8
50.48	0.322	0.648	50.30	0.321	0.650	0.36	5
65.31	0.416	0.506	58.30	0.372	0.594	10.73	21
198.50	1.267	1.710	197.90	1.263	1.718	0.30	5
318.50	2.030	2.311	319.40	2.038	2.311	0	5
461.40	2.951	2.810	460.50	2.94	2.832	0.20	7
541.02	3.352	2.761	527.00	3.360	2.954	2.59	5
578.03	3.680	1.980	569.30	3.630	2.080	1.51	5
601.70	3.831	1.954	600.80	3.829	1.978	0.15	5
620.10	3.963	1.954	619.31	3.950	1.98	0.13	7

Используя данные табл. 24 был построен график зависимости конечной концентрации фтористоводородной кислоты от концентрации дифторида олова (рис. 21).

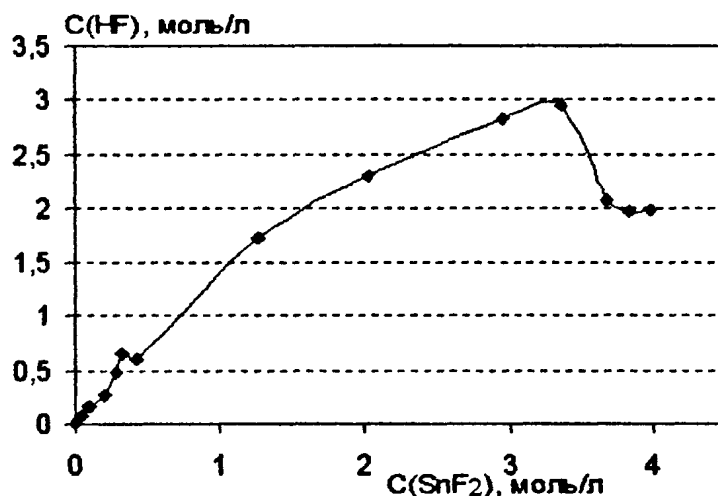


Рис. 21. Определение границ гидролиза фторида олова(II)

Для проверки установившегося равновесия некоторые пробы выдерживали 21 сутки. Видно, что полученные при меньшем времени выдерживания результаты нельзя считать равновесными. Тем не менее, можно руководствоваться полученными результатами, используя растворы HF концентраций несколько выше указанных в табл. 23.

Исследование водных растворов трифторостанната аммония

Исследованы водные растворы трифторостанната аммония следующих концентраций: 10.1 и 46.3 г Sn(II)/л. Растворы были выдержаны в течение 21 суток, после чего содержание Sn(II) составило, соответственно, 10.0 и 46.4 г Sn(II)/л. Таким образом, исследования водных растворов NH_4SnF_3 подтвердили литературные данные: трифторостаннат аммония не подвержен гидролизу и окислению в водных растворах.

Изучение растворимости SnF_2 в водных растворах HF

Известно, что SnF_2 хорошо растворим в воде. По данным [75] растворимость фторида олова(II) в воде при 25 °C составляет 63 г/100 мл H_2O . Методом изотермической растворимости при 0 °C изучена система $\text{SnF}_2\text{-H}_2\text{O-HF}$. Однако данные по растворимости SnF_2 при нормальных условиях (25 °C) в литературе отсутствуют. Поэтому задачей раздела явилось изучение растворимости SnF_2 в растворах фтористоводородной кислоты различной концентрации при нормальных условиях – условиях синтеза фторокомплексных соединений из водных растворов.

Растворимость фторида олова(II) измеряли при температуре 25.0 °C в интервале концентраций фтористоводородной кислоты от 0 до 27 М. Точность измерения температуры составила 0.1 °C. Время выдержки растворов - 5 ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 25.

Таблица 25. Растворимость SnF_2 в растворах HF при 25 °C

Концентрация HF, моль/л	Содержание Sn^{2+} , г/л	Растворимость SnF_2	
		г/л	моль/л
1	2	3	4
0	456.7	603.0	4.009
1.08	360.0	475.3	3.033
1.62	391.6	517.0	3.299
2.5	368.9	487.0	3.100

1	2	3	4
5	336.5	444.3	3.830
5.4	331.7	438.7	2.799
7.5	292.4	386.1	2.464
15	187.4	247.5	1.579
25	180.3	238.1	1.519
27	174.4	230.3	1.469

Из приведенных в табл. 25 данных видно, что фторид олова(II) действительно хорошо растворим в воде и растворах фтористоводородной кислоты. С увеличением концентрации фтористоводородной кислоты в системе $\text{SnF}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$ растворимость SnF_2 уменьшается.

Исследование растворимости SnF_2 в водных растворах NH_4F .

В системе $\text{SnF}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{F}$ выделены соединения состава NH_4SnF_3 и $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$, первое из которых является хорошим суперионным проводником. Однако концентрационные границы существования этих соединений не установлены, отсутствуют данные по растворимости SnF_2 в NH_4F .

Исследование растворимости проводили при 25 °С методом Скрейнемаккера (метод изотермической растворимости). Этот метод позволяет определить концентрацию насыщенного раствора и состав кристаллизующейся с ним фазы. После установления равновесия (5 ч) смесь разделяли фильтрованием, затем анализировали жидкую фазу и "остаток" на содержание аммиака и двухвалентного олова. Результаты представлены в табл. 26 и на рис. 22.

Таблица 26. Состав находящихся в равновесии насыщенного раствора и осадка

Насыщенный раствор			Осадок		
SnF ₂ , Мол. %	NH ₄ F, мол. %	ρ, г/см ³	SnF ₂ , мол. %	NH ₄ F, мол. %	Твердая фаза
7.45	0	1.4682	-	-	SnF ₂
9.97	0.36	1.5552	51.11	4.50	SnF ₂ + NH ₄ Sn ₂ F ₅
8.66	1.51	1.5218	53.27	7.29	SnF ₂ + NH ₄ Sn ₂ F ₅
7.14	2.9	1.4888	53.33	7.30	SnF ₂ + NH ₄ Sn ₂ F ₅
6.03	3.96	1.3754	53.97	20.45	SnF ₂ + NH ₄ Sn ₂ F ₅
4.49	6.25	1.3050	30.58	17.29	NH ₄ Sn ₂ F ₅
3.00	7.03	1.2190	35.28	20.95	NH ₄ Sn ₂ F ₅
3.05	8.84	1.2036	33.20	20.50	NH ₄ Sn ₂ F ₅
2.51	10.00	1.2526	34.53	21.25	NH ₄ Sn ₂ F ₅
2.95	14.30	1.2176	38.01	25.02	NH ₄ Sn ₂ F ₅
2.50	18.18	1.2526	35.28	25.50	NH ₄ Sn ₂ F ₅
2.50	21.05	1.2230	31.09	26.51	NH ₄ Sn ₂ F ₅
2.55	22.50	1.2412	30.02	27.13	NH ₄ Sn ₂ F ₅
3.10	23.5	1.2332	34.50	41.08	NH ₄ SnF ₃
2.5	24.5	1.2160	32.00	40.5	NH ₄ SnF ₃
-	27.5	1.035	-	-	NH ₄ F

Как видно из результатов, приведенных в табл. 25, в области концентраций NH₄F 6.25 - 22.5 мол. % кристаллизуется NH₄Sn₂F₅ и только в узкой области - 23.5 - 24.5 мол. % - NH₄SnF₃. На образование этих двух соединений указывает и ход лучей (рис. 22). В области низких значений NH₄F кристаллизуются фазы нестехиометрического состава.

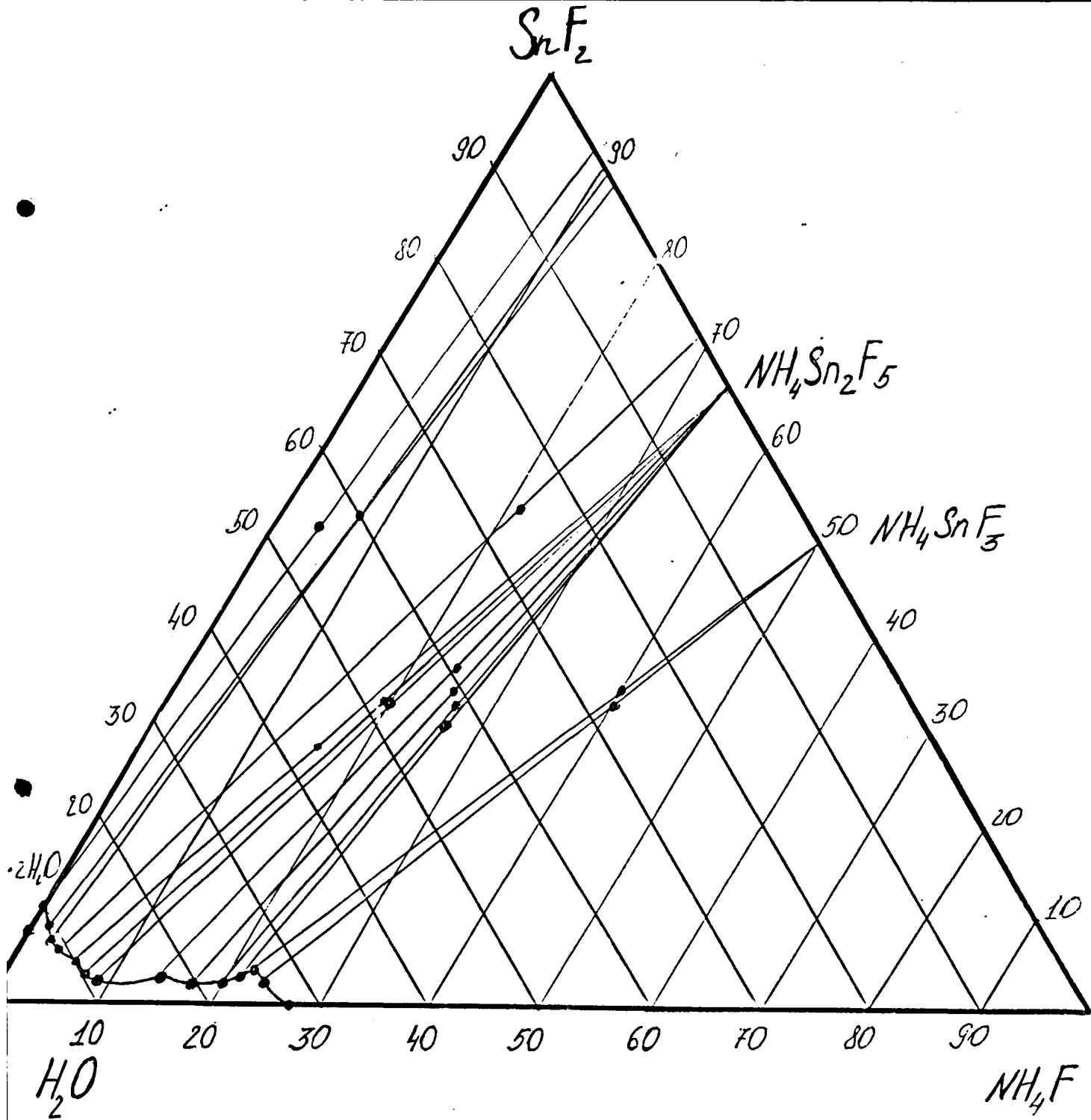


Рис. 22 Изотерма растворимости $\text{SnF}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ при 25°C

Взаимодействие SnF_2 с фторидами переходных металлов в водных растворах

Синтез оксофторониобатов олова(II)

Первой стадией синтеза стало растворение оксида ниобия(V) в 46 %-ном растворе HF . На второй стадии к полученному раствору добавляли навеску фторида олова(II), соблюдая молярное отношение $\text{Sn:Nb} = 1:4, 1:2.5, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1$. В результате длительного удаления влаги из растворов с исходным отношением $\text{Sn:Nb} = 1:1$ и $2:1$ при комнатной температуре получили бесцветные монокристаллы пирамидальной формы размером 2-3 мм. Кристаллы промывали холодной подкисленной водой и отфильтровывали.

Замечено, что при незначительном добавлении в раствор фторида олова(II) процесс растворения Nb_2O_5 ускорялся.

Основные параметры синтеза приведены в табл. 27

Таблица 27. Основные параметры синтеза

Масса SnF_2 , г	Масса Nb_2O_5 , г	Nb:Sn	Исходный объем раствора HF , мл	Исходная масса раствора, г	Объем раствора в начале кристаллизации, мл	Масса раствора в начале кристаллизации, г
4.693	4.0369	1:1	50	70.5	48	69

Рентгенограмма полученных кристаллов содержит 32 отражения и отвечает индивидуальному веществу (см. приложение). Химический состав кристаллов следующий:

	Sn(II)	F
Найдено, мас. %	64.8	18.2
Вычислено для $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}][\text{NbOF}_5]$, мас. %	64.39	25.75
для $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}][\text{NbO}_2\text{F}_3]$, мас. %	65.69	22.78
для $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}][\text{NbO}_3\text{F}]$, мас. %	67.05	19.67

Видно, что содержание олова в полученных кристаллах незначительно превышает расчетное для $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}][\text{NbOF}_5]$ (находится в пределах ошибки), а содержание фтора, напротив, заметно ниже. Можно предположить, что помимо $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}][\text{NbOF}_5]$ в изученной системе может образовываться еще одна фаза. Наиболее близкое по составу соединение - $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}][\text{NbO}_3\text{F}]$. Для установления состава этой фазы необходимо определить содержание ниобия.

Попытка синтеза фторотанталатов олова(II)

Первой стадией синтеза стало получение свежевыпавшего гидроксида тантала(V). В стакане из стеклоуглерода на песчаной бане нагревали смесь пентаоксида тантала и гидродифторида аммония. Температура фторирования составляла 250 °C, время - 65 мин., молярное отношение $\text{Ta}:\text{F} = 1:8$. Полученную смесь растворяли в подкисленной фтористоводородной кислотой воде, отфильтровывали от остатка не прореагировавшей пентаоксида тантала (фильтр с последней прокаливали в муфельной печи при температуре 700 °C для количественного определения тантала, перешедшего в раствор). Из полученного раствора аммиаком осаждали $\text{Ta}(\text{OH})_5$, отфильтровывали и использовали на второй стадии синтеза.

Таблица 28. Основные параметры синтеза

Масса Ta_2O_5 , г	Масса NH_4HF_2 , г	Масса непрореагировавшего Ta_2O_5 , г	Расчетная масса полученного $\text{Ta}(\text{OH})_5$, г
11.60	11.97	1.34	12.35
13.81	14.25	2.06	14.14

На второй стадии синтеза полученный ранее $\text{Ta}(\text{OH})_5$ растворяли в 46 %-ной фтористоводородной кислоте. В раствор тантала вносили навеску фторида олова(II) соблюдая молярное отношение $\text{Sn}:\text{Ta} = 3:2, 1:1, 1:2, 1:4$.

Таблица 29. Основные параметры синтеза

Масса SnF_2 , г	Масса $\text{Ta}(\text{OH})_5$, г	Ta:Sn	Исходный объем раствора, мл	Исходная масса раствора, г	Объем раствора при начале кристалли- зации, мл	Масса раствора при начале кристалли- зации, г
0.9764	6.6583	4:1	60	72		31
1.9600	5.5320	2:1	60	78		56
3.3932	6.4931	1:1	120	134.1		130.3
9.7108	10.9902	2:3	130	154		103
5.7388	6.4931	2:3	50	70.1	31.5	35.5

При соотношении $\text{Sn}:\text{Ta} = 3:2$ в исходном растворе выпали бесцветные кристаллы сферической формы. Содержание фтора в полученных кристаллах составило 21.9 мас. %, олова 73.0 мас. %. Исходя из результатов химического анализа можно сделать предположение, что полученное вещество – фторид олова(II) (расчетное содержание Sn 75.75 %, F 24.25 %). Рентгенофазовый анализ полученных кристаллов подтвердил, что полученное вещество – фторид олова(II).

Из раствора с соотношением $\text{Sn}:\text{Ta} = 1:4$ выпали крупные (размером до нескольких сантиметров) бесцветные кристаллы прямоугольной формы. При хранении поверхность кристаллов покрывалась белым налетом. Установлено, что полученные кристаллы не содержат олова. Содержание фтора в них составило 34.3 мас. %, что отвечает составу $\text{HTaF}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (расчетное 35.29 мас. %)

При соотношениях $\text{Ta}:\text{Sn} = 1:1$ и $2:1$ кристаллизовалась смесь этих веществ.

Тетрафторостаннат(II) свинца(II)

В качестве исходных веществ, для синтеза были взяты полученные ранее SnF_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Предварительный синтез PbSnF_4 проводили следующим образом: навески SnF_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (массой около 5 г. каждая) растворяли в 50 мл. фтористоводородной кислоты с концентрацией 1.1 М. После смешивания реагентов сразу выпал осадок, который плохо растворялся в воде и фтористоводородной кислоте. Рентгенофазовый анализ показал, что полученное вещество - PbF_2 . Следовательно, синтез PbSnF_4 надо проводить из очень разбавленных слабокислых растворов.

Все последующие синтезы проводили по следующей методике: готовили подкисленный фтористоводородной кислотой раствор фторида олова(II) малой концентрации и медленно приливали к нему приготовленный ранее раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (при этом соблюдалось соотношение $\text{Sn}:\text{Pb} = 2:1$). Объем растворов SnF_2 50 мл., $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100 мл., концентрация фтористоводородной кислоты 0.05 моль/л. Пластинчатые кристаллы, полученные в результате медленного удаления воды при комнатной температуре, промывали холодной водой и отфильтровывали. Длительность роста кристаллов составила в среднем 20 сут.

Таблица 30. Основные параметры синтеза PbSnF_4

Масса SnF_2 , г.	Масса $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, г.	Выход по олову, %	Выход по свинцу, %
16.35	17.27	41.5	85
18.56	19.61	39.5	79

Рентгенофазовый анализ подтвердил однофазность продукта и его структурную принадлежность к моноклинной α -модификации. Определить химический состав кристаллов не представилось возможным, так как соединения не растворялись ни в воде, ни во фтористоводородной кислоте.

Измерена электропроводность полученных кристаллов. Величина электропроводности прессованных образцов α -PbSnF₄ составила $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ См/см при 21 °С. Величина ионной проводимости равна $2 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$ См/см (21-27) °С. В режиме нагрева электропроводность образцов α -PbSnF₄ увеличивается и при 80 °С происходит трансформация α -формы в β -форму. При 145 °С величина электропроводности составила $5 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование взаимодействия металлов IV группы Периодической системы с гидродифторидом аммония и показано, что титан, цирконий, гафний и олово относительно легко подвергаются фторированию, причем олово образует фторометаллаты аммония в состоянии окисления 2+, титан – 3+, цирконий и гафний – 4+. Свинец не взаимодействует с гидродифторидом аммония.

2. Изучено взаимодействие стружки и порошка титана с гидродифторидом аммония и показано, что в условиях стесненного выхода газообразных продуктов из реакционной зоны при 300 °С образуются фторотитанаты(III) аммония, которые при атмосферном давлении и 150 °С разлагаются до NH_4TiF_4 и далее до TiF_3 .

3. Исследовано взаимодействие металлического циркония с гидродифторидом аммония и установлено, что реакция при атмосферном давлении и 100 °С протекает с образованием фтороцирконатов(IV) аммония. Предложено использовать эту реакцию для регенерации циркония из металлургических отходов.

4. Исследовано взаимодействие сплава гафния (90-92 мас. %), железа (6-7 мас. %) и кальция (2-3 мас. %) с гидродифторидом аммония, установлено, что при атмосферном давлении и 150-180 °С образуются гептафторогафнат(IV) аммония и гексафтороферрат(III) железа. Изучено выщелачивание продуктов фторирования водой и показано, что при оптимальных условиях извлечения гафния в раствор достигает 94-96 %. Двухстадийная изогидрическая кристаллизация позволяет снизить концентрацию железа в соли гафния до $2 \cdot 10^{-3} \%$.

5. Исследовано взаимодействие гидродифторида аммония с оловом и для сопоставления – с дихлоридом и оксидом олова, изучен процесс термического разложения трифторостанната олова(II) и показано, что дифторид олова может быть получен непосредственно из металла, причем этот путь связан с меньшим общим числом операций и большим выходом

продукта, чем традиционный способ. Предложен новый двухстадийный метод синтеза дифторида олова, включающий стадии получения трифторостанната олова(II) и термического разложения смеси трифторостанната с оловом. Метод позволяет достигать высоких выходов по олову и по фтору.

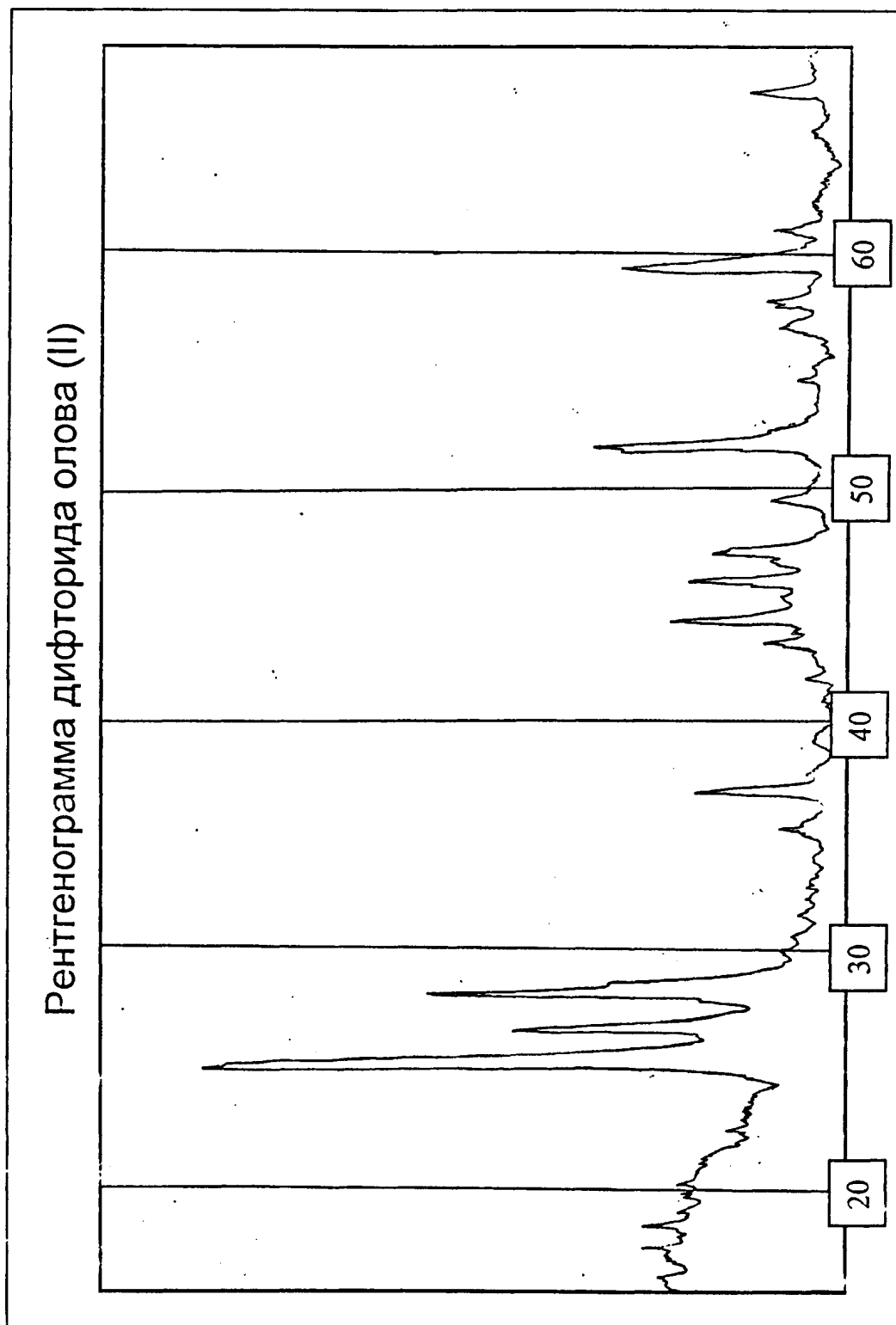
6. Калориметрическим методом определена стандартная энтальпия образования кристаллического дифторида олова, составляющая -696.1 ± 1.2 кДж/моль, вычислена энергия Гиббса образования дифторида олова, рассчитаны термодинамические характеристики реакций дифторида олова с простыми веществами и оксидами некоторых металлов. Показано, что дифторид олова может выступать окислителем и использоваться для синтеза высших фторидов переходных металлов III – V групп Периодической системы, в том числе фторидов, которые ранее получали только с использованием элементарного фтора (TiF_4 , NbF_5 , TaF_5). Экспериментально исследованы реакции с алюминием, кремнием, свинцом, титаном, цирконием, ванадием, ниобием, танталом и хромом и показано, что с относительно высоким выходом фторируются кремний, титан, цирконий, ванадий и ниобий, а продуктами их фторирования являются SiF_4 , TiF_4 , ZrF_4 , VF_3 и NbF_5 .

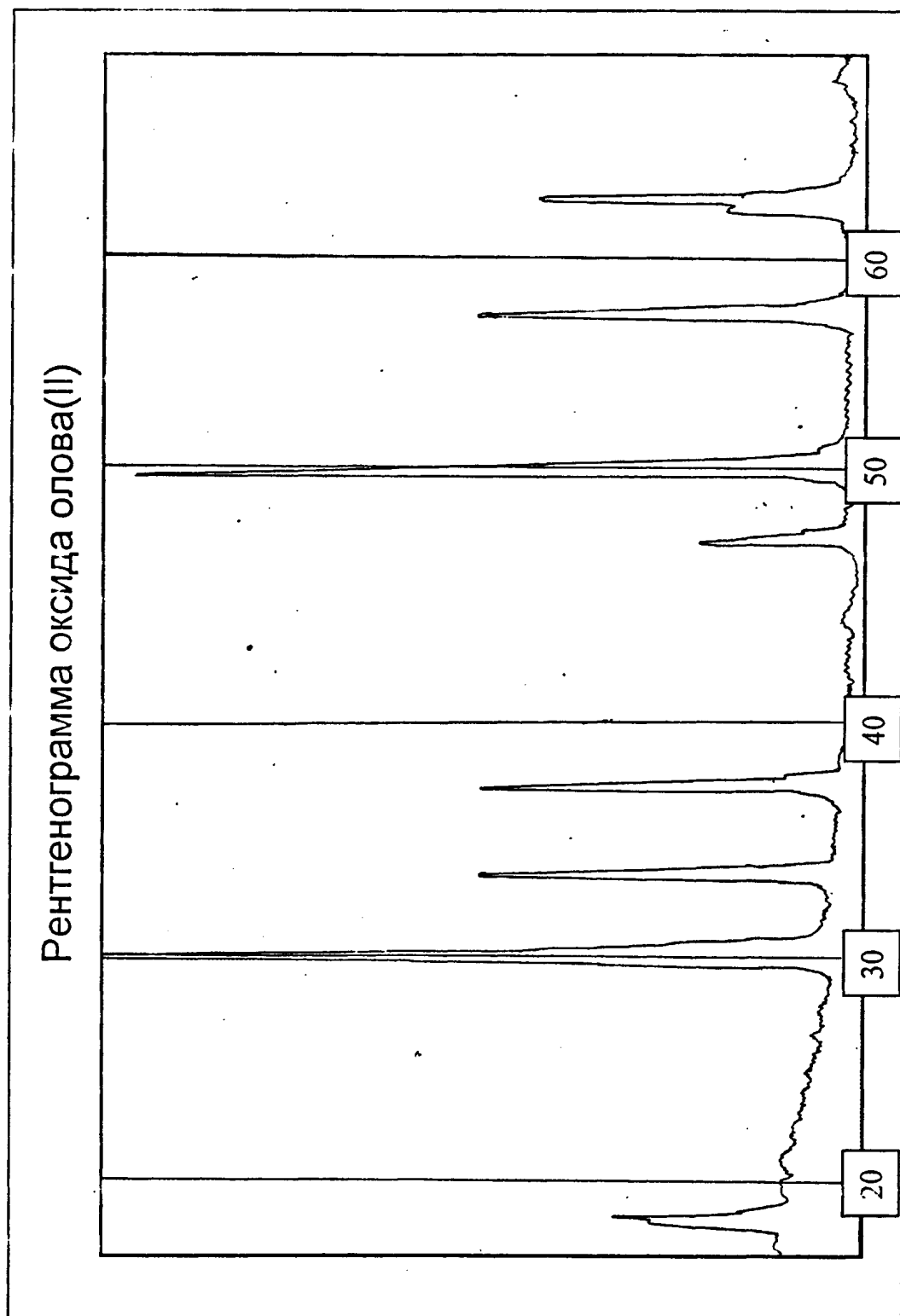
7. Изучена растворимость в системе $\text{SnF}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$, найдены концентрационные границы образования NH_4SnF_3 и $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$.

8. Полученные в работе новые данные были использованы для разработки методов производства трифторида скандия. Показано, что гидродифторид аммония не взаимодействует с металлическим скандием, но легко фторирует оксид скандия. Разработаны и проверены два метода получения чистого скандия из оксида скандия – с использованием гидродифторида аммония и с применением фтористоводородной кислоты. Найдено, что первый из них трудно реализовать в больших масштабах, а очистка от примесей металлов протекает лишь в случае использования фтористоводородной кислоты. Показано, что применение обработки в токе

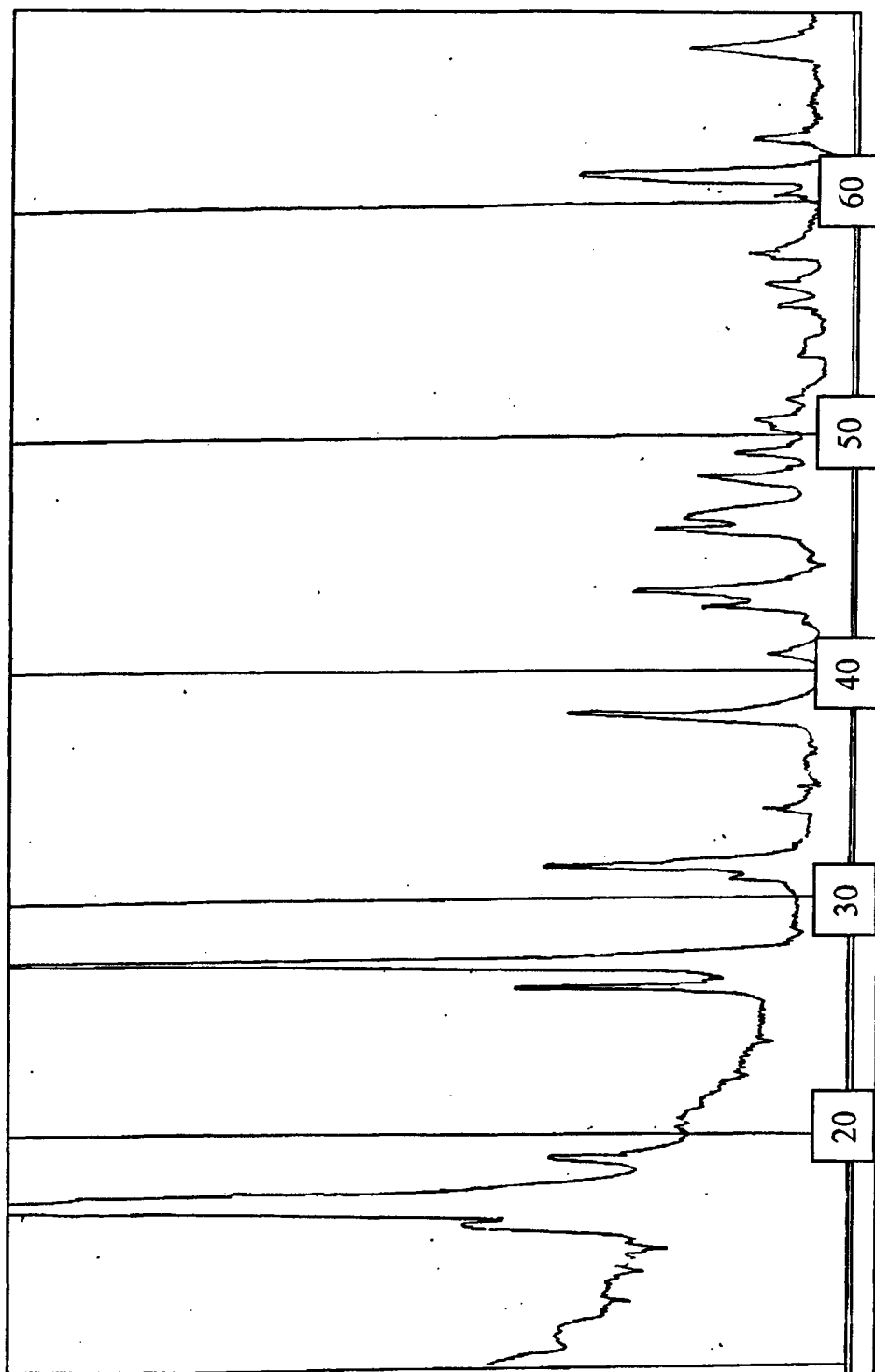
фтора позволяет получать продукт с низким содержанием кислорода. Испытано несколько составов растворов для отмывки трифторида скандия от примесей и установлено, что отмывка фтористоводородной кислотой квалификации ос.ч. весьма эффективна.

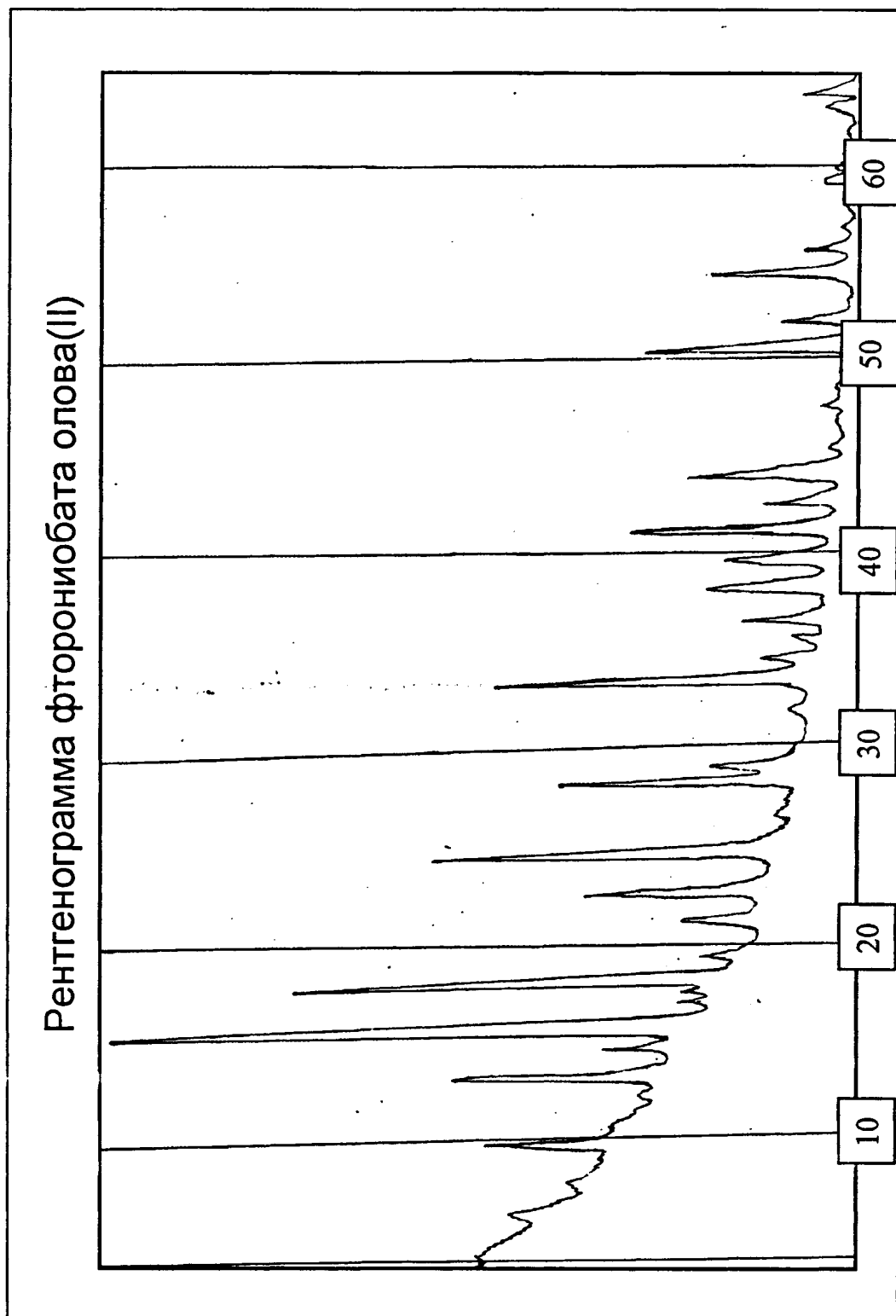
ПРИЛОЖЕНИЕ



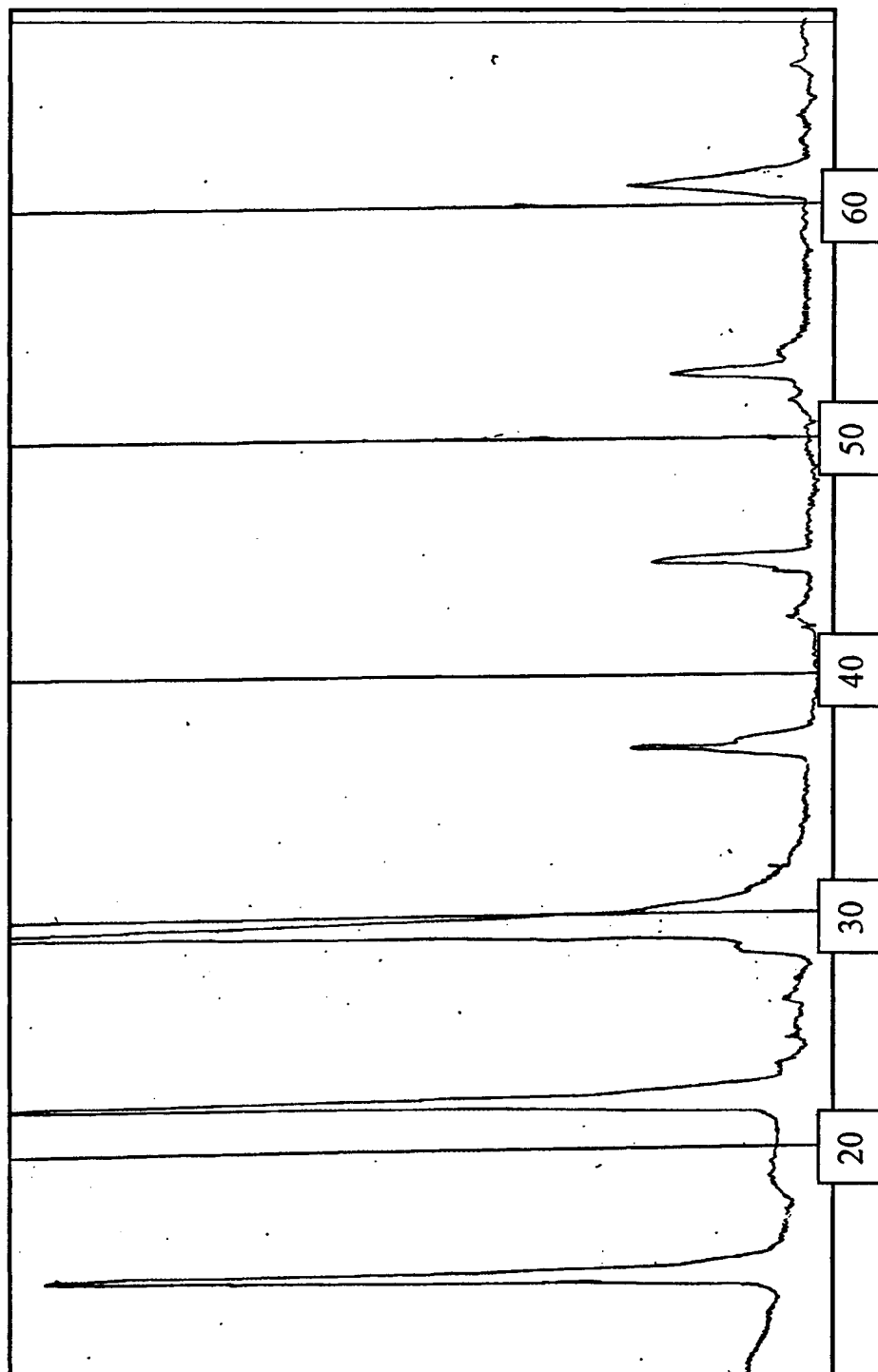


Рентгенограмма трифторостанната аммония





Рентгенограмма тетрафторостанната свинца



Литература

1. Раков Э. Г. и др.// Справочник. Основные свойства неорганических фторидов. Москва. 1975. 399 с.
2. Oota T., Yamai L., Yokoyama M.// J. Cryst. Growth. 1984. V. 66. № 2. P. 262.
3. Буслаев Ю. А., Щербаков В. А.// Доклады АН СССР. 1966. 170(4). 845-47. РЖХ. 67. 5Б 305. С.А. 66. 16157.
4. Buslaev Y.A., Dyer D. S., Kagsdale R. O.// Inorg. Chem. 1967. 6(12) 22080 12 РЖХ. 68. 22В55. С. А. 68. 35488
5. Haartz J. C., McDaniel D. H.// J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 26. P. 8562
6. Mootz D., Oellers E.-J., Wiebcke M.// Z. anorg. und allg. Chem. 1988. 564. № 9. S. 17
7. Ланин П. В., Мухамеджанов К. Ю., Гофман В. Н.// 4 Всес. симпоз. по химии неорган. фторидов: Тез. докл. М.: Наука. 1975. С. 132
8. Буйновский А. С. и др.// 5 Всес. Симпоз. по химии неорган. фторидов. Тез. Докл. Москва. Наука. 1978. С. 59
9. Sengupta A.K., Adhikari S.K., Dasgupta H.S.// J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. P. 161
10. Laptash N.M., Maslennikova I.G., Kaidalova T.A.// J. Fluorine Chem. 1999. V. 99. P. 133
11. Moss J. H., Wright A.// J. Fluor. Chem. 1975. 5. № 2. P. 163
12. Erlich P., Pitzka G.// Z. Anorg. und allgem. Chem. 1954. B. 275. S.121
13. Резухина Т. И., Горшкова Т. И., Цветков А. А.// Ж. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1651.
14. Endo T., Morina N., Sato T., Shimada M.// J. Mater. Res. 1988. V. 3. № 2. P. 392.
15. Ипполитов Е. Г., Раков Э. Г., Иванова Т. В., Трипольская Т. А.//Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. Химия и технология редких металлов. Вып. 97. 1977. С. 73

16. *Morita N., Endo T., Sato T., Shimada M.*// Journal of materials science letters 1987. V. 6. P. 859
17. *Endo T., Morita N., Sato T., Shimada M.*// Veroff. Forschungsber. Geo- und Kosmoswiss. 1988. № 17. P. 185.
18. *Горбунова Л. В.*// Ж. физ. химии. 1974. Т. 48. № 1. С. 149.
18. *Shein I. R., Ivanovskii A. L.*// Phys. status solidi.B. 1990.V. 157. № 1. P. K29
19. *DeVore T.C., Weltner J. W.*// J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 14. P. 4700.
20. *Братишко В. Д., Раков Э. Г., Селезнев В. П., Судариков Б. Н.*// Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 11. С. 3177
22. *Tun Z., Brown I. D.*// Acta crystallogr. 1982. В 38. № 6. S. 1792
13. *Братишко В. Д., Раков Э. Г., Судариков Б. Н. и др.*// Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1969. Вып. 60. С. 107
24. *Михайлов М. А., Энов Д. Г., Раков Э. Г.*// Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 1. С. 112
25. *Раков Э. Г., Мельниченко Е. И.*// Успехи химии. 1984. Т. 53. № 9. С. 1463
26. *Gabeldu N. C., Moss J. N., Wright A.*// High Temp. Chem. Inorg.Ceram. Mater. Proc. Conf. Keele. 1976. London. 1977. P. 154
27. *Мельниченко Е. И., Масленникова И. Г., Энов Д. Г.*// 10 Симпозиум по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы. Москва. 9-11 мая 1998 г. Тезисы докл. М.: Изд. Диалог-МГУ, 1998. С. 104
28. *Мельниченко Е. И., Энов Д. Г., Крысенко Г. Ф.*// 10 Симпозиум по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы. Москва. 9-11 мая 1998 г. Тезисы докл. М.: Изд. Диалог-МГУ, 1998. С. 103
29. *Lapdash N. M., Maslennikova I.G., Kaidalova T. A.*// J. Fluorine Chem. 1999. V. 99. P. 133
30. *Bukovec P., Siflar J.*// Monatshefte fur Chemie. 1974. 105. S. 510

30. *Papiernik R., Mercurio D., Frit B.*// *Acta crystallogr.* 1982. В 38. № 9. Р. 2347.
31. *Коренев Ю. М., Сорокин И. Д., Чурина Н. А., Новоселова А. В.*// *Ж. неорг. химии.* 1972. 17. № 5. С. 1195.
32. *Пчелкин В. А., Горюнов В. Ф., Лавриков А. С.*// *Ж. неорганич. химии.* 1988. Т. 33. № 8. С. 1919.
33. *Gabela F., Kojic – Prodic B., Sljukic M.*// *Izv. Jugosl. cent. Kristalogr.* 1976. 2. Dod. P. 38
35. *Kojic – Prodic B., Gabela F.*// *Acta crystallogr.* 1981. В. 37. № 11. Р. 1963
36. *Годнева М. М., Мотов Д. А.*// *Химия фтористых соединений циркония и гафния.* Л. Наука. 1971. С. 36.
37. *Герасимова С. О., Полищук С. А., Авхутский Л. М., Каленник В. М.*// *Координац. химия.* 1981. Т. 7. № 6. С. 884
38. *Козеренко С. П., Крысенко Г. Ф.*// *Координац. химия.* 1978. Т. 4. № 5. С. 704
39. *Ожерельев О. А., Буйновский А. С., Асатуров С. А. и др.*// 8 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Полевской. 25-27 авг. 1987. Тезисы докл. М.: Наука. 1987. С. 284
40. *Ожерельев О. А., Буйновский А. С., Софронов В. Л., Мухачев А. П.*// 9 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Череповец. 3-6 июля 1990. Тезисы докл. М.: Изд. АН СССР. 1990. Ч.1. С.10
41. *Соловьев А. И., Малютина В. М.*// 10 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы. Москва. 9-11 мая 1998. Тезисы докл. М.: Изд. Диалог – МГУ. 1998. С.150
41. *Ожерельев О. А., Буйновский А. С., Матвеев К. Ю.*// 10 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы. Москва. 9-11 мая 1998. Тезисы докл. М.: Изд. Диалог – МГУ. 1998. С.118

42. Тульский М. Н., Амирханов Д. М., Котенко А. А.// 9 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Череповец. 3-6 июля 1990. Тезисы докл. – М.: Изд. АН СССР. 1990. Ч. 2. С. 322.
44. Canad. Chem. Proc. 1969. V. 59. № 6. P. 69
45. Canad. Mining Met. Bull. 1969. V. 62. № 690. P. 1093
46. Canad. Metall. Quavt. 1970. V. 9. № 3. P. 485
47. Atkins R. M., Broer M. M., Bruce A. J.// J. Mater. Res. 1988. V. 3. № 4. P. 781.
48. White W. E.// Kirk-Othmer Encycl. Chemie. Technol. 1966. 9. 685. C.A.65. 10180e
49. Hauge R. H., Margrave J. L., Hastie J. W.// High Temp. Sci. 1973. V 5. № 2. P. 89
50. Краснов К. С., Морозов Е. В., Филиппенко Н. В., Гиричева Н. И.// Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. №10. С. 1500
51. Барковский Н. В., Горохов Л. Н., Емельянов А. М., Ходеев Ю. С., Цирельников В. И.// Ж. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 2924
52. Бокий Г. Б., Воронина И. П., Корытный Е. Ф. и др.// Итоги науки и химии. Кристаллохимия. Т. 8.: М. ВИНТИ. 1972. С.128
53. Бокий Г. Б., Смирнова Н. Л., Роздин И. А., Сергеенко В. С.// Итоги науки и техники. Кристаллохимия. Т.13.М.: ВИНТИ. 1978. С. 5
54. Hull H., Turnbull A. G.// J. Inorg. and Nucl. Chem. 1967.V. 29. № 4. P. 951
54. Ткачев В. В., Удовенко А. А., Давидович Р. Л., Атовмян Л. О.// Координац. химия. 1991. Т. 17. № 12. С. 1635
56. Tkachev V. V., Davidovich R. L.// J. Fluor. Chem. 1991.V. 54. № 1. P. 393
57. Термические константы веществ. Под ред. В. П. Глушко и др. Вып. IV – IX. М.: ВИНТИ. 1970 -1979.
58. Гордиенко П.С., Васильев А. М., Эпов Д. Г.// Ж. физ. химии. 1982. 56. № 3. С. 542

59. *Rodriguez A. M., Martinez J. A., Caracocha M. C.*// J. Chem. Phys. 1985. V. 82. №3. P. 1271.
60. *Martinez J. A., Rivaz P. C., Caracocha M. C.*// Hyperfine Interact. 1986. 30. №1. P. 9
61. *Rodriguez A. M., Caracocha M. C., Martinez J. A., Lopez Garcia A. R.*// Hyperfine Interact. 1986. 30. № 3. P. 277.
62. Гордиенко П. С., Васильев А. М., Энов Д. Г.// 5 Всес. Симп. по химии неорг. фторидов. Днепропетровск. 27-30 июня 1978. Тез. Докл. М:Наука. 1978. С. 90.
63. Пчелкин В. А., Ридная Р. С., Капленкова Г. В., Лавриков А. С.// Ж. неорганич. химии. 1984. Т. 29. № 9. С. 2249.
64. Песина Э. Я.// Обзор инф. Серия. Прикладная химия. М., НИИТЭХИМ. 1980.
65. *Denes G.*// Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 6. P. 807.
66. *McDonald H., Ko-Kuen Hau H., Kriks K.*// Inorg. Chem. 1976. V. 15. №. 4 P. 762
67. *Denes G., Pannetier J., Lucas J.*// J. Solid State Chem. 1979. V. 30. № 3. P. 335
68. *Denes G., Pannetier J., Lucas J.*// J. Solid State Chem. 1980. V. 33 № 1. P. 1
69. *D. Louer., M. Louer.*// J. Appl. Cryst. Allogr. 1972. № 5. P. 271
70. *Will G., Bargouth O. M.*// Z. Kristallogr. 1980. V. 153. № 1-2 P. 89
71. *Reau J. -M., Granier J.*// Inorganic Solid Fluorides. 1985. Academic Press. P. 423
72. *Ansel D., Debuigne J.*// C.r. Acad. sci. 1978. С 287. № 11. P. 451.
72. Мурин И. В., Чернов С. В., Власов М. Ю., и др.// Ж. прикл. химии. 1988. Т. 58. № 11. С. 2439
73. Мурин И. В., Чернов С. В., Власов М. Ю.// Ж. прикл. химии. 1985. № 10. С. 2340

74. *Gmelin*// Handbuch der anorganischen Chemie. 8 Auflage. Zinn 46. Teil 1. Berlin: Springer, 1972.
75. *Adams G. P., Margrave J. L., Steiger R. P., Wilson P. W.*// J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 3. P. 297
77. *Woolf A. A.*// Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1981. V. 24. P. 1.
78. *Thourey J., Perachon G., Granier W., Cot L.*// J. Fluor. Chem. 1983. V. 22. № 6. P. 513
79. *Hopkins K. G. G., Nelson P. G.*// J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1393
80. *Hauge R. H., Hastie J. W., Margrave J. L.*// J. Mol. Spectroscopy. 1973. V. 45. № 3. P. 420
81. Diss. Abstr. 1963. 24. P. 1827
82. *Denes G.*// Hyperfine Interact. 1994. V. 90(1-4) P. 435.
83. *Abrahams I., Clark S. J., Donaldson J. D., Khan Z. I., Southern J. T.*// J. Chemical Society – Dalton Transactions. 1994. № 17. P. 2581.
84. *Denes G.*// Hyperfine Interact. 1994. V. 92(1-4). P. 1013.
84. *Schichl A., Litterst F. J., Micklitz H., Devord J. P., Friedt J. M.*// Chem. Phys. 1977. V 20. № 3. P. 371.
85. *Muettertiess E. L., Castle. J. E.*// J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 18. № 148. P. 53
86. *Nebergall W. H., Muhler J. C., Harry G. D.*// J. American Chemical Soc. 1952. V. 74. №. 6. P. 1604
88. <http://www.roman.net/~crews/sm ile/stannous.htm>
89. <http://www.dentalcare.com/soap/consumer/tech/gum2.htm>
90. <http://cp.gsm.com/apps/product/showmono.asp?cpnum=1566&monotype=les s&match=F>
91. *Shaw C. M., Shelby J. E.*// J. Amer. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 5. P. 252
92. *Shaw C. M., Shelby J. E.*// Phys. and chem. glasses. 1988. V. 29. № 2. P. 49
93. *Меркулов Е. Б., Гончарук В. К., Лукиянчук Г. Д. и др.*// Физика и химия стекла. 1992. Т. 18. № 2. С. 65.

94. *Grannec J., Fournes L., Lagassie P., Cousseins J. C.*// Mater. Res. Bull. 1990. V. 25. № 6. P. 815
95. *Dove M. F. A., King R., King T.*// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. № 24. P. 944
96. *Frlec B., Gantar D., Leban I.*// Vest. Slov. kem. Drust. 1979. V. 26. № 4. P. 421
97. *Birchall T., Denes G.*// Can. J. Chem. 1984. V. 62. № 3. P. 591
97. *Опаловский А. А., Гудимович Т. Ф., Ишкова Л. Д. и др.*// 6 Всес. симп. по химии неорг. фторидов. Новосибирск. 21-23 июля. 1981. Тез. Докл. Новосибирск. СО АН СССР 1981. С. 290
99. *Znameirowska T., Grzeskowiak D.*// AE Wroclawiu. 1986. № 338. P. 271
100. *Berndt A. F.*// J. Dent. Res. 1972. V. 51. P. 53
101. *Vilminot S., Granier W., Al-Oraibi Z., Cot L.*// Acta Cryst. Sec. B. 1978. V. 34. P. 3306
102. *Чернышов Б. Н., Диденко Н. А., Ипполитов Е. Г.*// Координац. химия. 1983. Т. 9. № 2. С. 210
103. *Darriet B., Galy J.*// Acta Crystallogr. 1977. V. B33. P. 1489
103. *Edwards A. J., Al - Mamouri M. M. K.*// J. Fluor. Chem. 1989. V. 45. № 1. P. 50
105. *Berach J., Dabrowiecka K.*// Pol. J. Chem. 1979. 53. № 12. P. 2633
101. *Volodkovich L. M., Petrov G. S., Vecher R. A., Vecher A. A.*// Thermochim. acta. 1985. 88. № 2. P. 497
107. *Aurivillius B.*// Chem. Scr. 1976. 10. № 4. P. 156
101. *Kennedy J., Miles R., Hunter J.*// J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 11. P. 1441
109. *Bonne R. W., Schoonman J.*// J. Electrochem. Soc. 1978. 125. № 10. P. 1628
110. *Мурун И. В., Глумов О. В.*// Физ. тверд. тела. 1981. 23. № 2. С. 624
111. *Kosacki I., Walach M.*// Solid State Commun. 1985. V. 53. № 4. P. 373
112. *Palchoudhuri J., Bichile G. K.*// J. Mater. Sci. Lett. 1987. V. 6. № 8. P. 945

113. *Couturier G., Salardenne J., Panto Y., Sribic C.*// Solid State Ionics. 1984. 13. № 1. P. 39
114. *Shukla A. K., Manoharan R., Goodenough J. B.*// Solid State Ionics. 1988. 26. № 1. P. 5
115. *Архангельская В. А., Ерофеичев В. Г., Киселева М. Н.*// Физ. твердого тела. 1972. 14. № 12. С 3505
116. *Samara G. A.*// J. Phys. and Chem. Solid. 1979. 40. № 7. P. 509.
117. *Novak I., Potts A. W.*// J. Chem.Soc. Dalton Trans. 1983. 10. P. 2211
118. *Петров А. В., Эварестов Р. А.*// Тез. докл. 9 Всес. конф. по физ. химии и электрохимии ион. растворов и тверд. электролитов. Свердловск. 20-22 окт. 1987. Т. 3. Ч. 1. Свердловск. 1987. С. 102
119. *Hauge R. H., Hastie J. W., Margrave J. L.*// J. Mol. Spectrosc. 1973. 45. № 3. P. 420.
120. *Stubicar N., Cavar M., Srrtie D.*// Dispers. Syst. 33rd Meet. Kolloid.-Ges. Graz. Sept.1987. Darmstadt. New York. 1988. С. 201
121. *Bonne R. W., Schoonman J.*// J. Electrochem. Soc. 1978. 125. № 10. P. 1628
122. *Gressler C. A., Shelby J. E.*// J. Appl. Phys. 1989. 66. № 3. P. 1127
122. *Вонилов В. А., Вонилова Е. А.*// Радиоспектроскопия(Пермь) 1989 № 19. С. 63
124. *Donaldson J. D., O'Donodhue J. D.*// J. Chem. Soc. 1964. V. 5. P. 271
125. *Donaldson J. D.*// Progress in inorg. Chem. V. 8. F. A. Cotton. Ed. N.Y., L., Sydney: Interscience Publ. 1967. P. 287
126. *Donaldson J. D., Senior B. J.*// J. Chem. Soc. A 1966 1978/800 P. 1798
127. *Мурий В. И., Чернов С. В.*// Вестник ЛГУ. 1982. № 10. С. 105
128. *Soufiane A., Vilminot S., Cot L.*// Z. Anorg. Allgem. Chem. 1988. B. 556. № 1. P. 125.
129. *Kriesmann H., Kessler G.*// Z. Anorg. Allgem. Chem. 1962. 318. P. 266
130. *Donaldson J. D., O Donoghue J. D.*// J. Chem. Soc. 1965. P. 3876.

131. Abbas L. L., Jourdan G., Avinens C., Cot L.// C. r. Acad. Sci. 1974. C279. № 8. 307.
132. Soufiane A., Vilminot S., Cot L.// Z. anorg. und allg. Chem. 1988. 556. № 1. 233
133. Battut J. P., Dupuis J., Robert H., Granier W.// Solid State Ionics. 1983. V. 8. № 1. P. 77.
134. Vilminot S., Granier W., Soufiane A., Cot L., Letoffe J.-M., Claudy P.// Rev. Chim. Miner. 1985. 22. № 1. 125
135. Vilminot S., Bachmann R., Schulz H.// Solid State Ionics. 1983. 9-10. № 1. P. 559.
136. Battut J. P., Dupuis J., Soudani S.// Solid State Ionics. 1987. 22. P. 247
137. Vilminot S., Schulz H.// Acta crystallogr. 1988. B 44. № 3. P. 233
138. Denes G., Pannetier J., Lucas J.// C. r. Acad. sci. 1975. C280. № 12. P. 831.
139. Perez G., Vilminot S., Granier W., Cot L., Lucat C., Reau J.-M., Portier J., Hagenmuller P.// Mater. Res. Bull. 1980. 15. № 5. P. 587
140. Denes G., Lucas J.// Mater. Res. Bull. 1979. 14. № 5. P. 627
141. Chernov S. V., Moskvina A. L., Murin I. V.// Solid State Ionics 1991. 47. № 1-2. P. 71.
142. Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L.// Solid State Ionics. 1981. 2. № 2. P. 87
143. Matar S., Reau J. M., Demazeau G., Lucat C.// Solid State Commun. 1980. V. 35. № 9. P. 681
144. Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L.// Solid State Ionics. 1981. 2. № 2. P. 91
145. Perez G., Granier W., Vilminot S.// C. r. Acad. sci. 1980. V. C290. № 17. P. 337
146. Claudy P., Letoffe J. M., Perez G., Vilminot S., Granier W., Cot L.// J. Fluor. Chem. 1981. 17. № 2. P. 145.
147. Bergerhaff G., Gootst L.// Cristallogr. 1973. V. B29. P. 632.

148. *Donaldson L. D., Senior B. J.*// J. Chem. Soc. 1967. № 11. P. 1821.
149. *Reau J.-M., Lucat C., Portier J.*// Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 877
150. *Pannetier J., Perez G., Lucas J.*// Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 627.
151. *Ito Y., Mukoyama T., Funatomi H.*// Solid. State. Ionics. 1994. V. 64. P. 301
152. *Chernov S. V., Moskvina A. Z., Murin I. V.*// Solid State Ionics. 1991. V. 47. P. 71
153. *Никольская О. К., Демьянец Л. Н., Кузнецова Н. П., Анцышкина А. С.*// Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1392
154. *Birchal T., Denes G., Ruebenbauer K., Pannetier J.*// Hyperfine Interact. 1986. 29. № 1-4. P. 1331.
155. *Denes G., Birchall T., Sayer M., Bell M. F.*// Solid State Ionics. 1984. 13. № 3. P. 213
156. *Kokunov Yu. V., Rakov I. E., Yatsenko A. V., Aslanov L. A., Buslaev Yu. A.*// J. Fluor. Chem. 1991. V. 52. № 2. P. 209
157. *Раков И. Э., Горбунова Ю. Е., Кокунов Ю. В., Михайлов Ю. Н.*// Координац. химия. 1993. Т. 19. № 10. С. 759.
158. *Golic L., Levan I.*// Acta Cryst. 1977. B. 33. P. 232.
159. *Edwards A. J., Khallow K. I.*// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 50
159. *Von Vopelius T. K.*// нем. патент 4243747 (1992/94) по Ch. Abstr. 1994. 121:112735
160. *Muhler J. C., Stookey G. K., Beck C. W.*// J. Dental Res. 1965. V. 44. P. 821
161. *MacFarlane D. R., Newnaw P. J.*// J. Non-Cryst. Solids. 1997. 213. 8214. 116
162. *Гончарук В. К.*// Диссертация. Физико-химические закономерности стеклообразования в системах на основе фторидов металлов III-VI групп периодической системы. РХТУ им. Д. И. Менделеева. Москва 2001 г.

163. Раков Э. Г.// Фториды аммония. Итоги науки. Неорганическая химия. Т. 15. М.: Изд. ВИНТИ. 1988. 156 с.
165. Раков Э. Г., Мельниченко Е. И.// Успехи химии. 1984. 53. № 9. С. 1463
166. Knop O., Oxtou I. A., Falk M.// Can. J. Chem. 1979. 57. № 4. P. 404
167. Knop O., Westerhaus W. J., Falk. M., Massa W.// Can. J. Chem. 1985. V. 63. № 12. P. 3328
168. Pistorius C. W.// F. T. Progr. Solid State Chem. 1976. 11. P. 1
169. Merrill L.// J. Phys. Chem. Rev. Data. 1977. V. 6. № 4. P. 1205
170. Wong P.T.T., Whalley E.// Rev. Sci. Instrum. 1972. 43. № 6. P. 935
170. Сарин В. А., Дударев В. Я., Добрынина Т. А., Заводник В. Е.// Кристаллография. 1979. 24. № 4. С. 824
171. Кузнецова. З. М., Самойлов П. П., Федотова Т. Д., Федоров В. Е.// Изв. СО АН СССР. Сер. хим.н. 1978. № 2. вып. 1. С. 99
172. Портнова Н. Л., Тавровская А. Я., Бабенко Н. Ф. и др.// 4 Всес. Симпоз. по химии неорган. Фторидов. Душанбе. 29 сент.-3 окт. 1975. Тез. Докл. М. Наука. 1975. С. 71
174. Druzina B., Slivnik J., Zemva B.// J. Fluor. Chem. 1980. 16. № 6. P. 577
175. Druzina B., Slivnik J., Zemva B.// Vestn. Slov. kem. Drus. 1983. 30. № 3. P. 267
176. Massa W.// Z. Anorg. und allg. Chem. 1976. 427. № 3. 325
177. Kuznetsa V. A.// J. Cryst. Growth. 1977. V. 41. №1. P. 100
178. Барсукова М. Л., Кузнецов В. А., Дорофеева В. А.// Геохимия. 1979. № 7. С. 1017.
179. Carling R. W., Westrum E. F. // J. Thermodyn. 1976. 8. №3. P. 269.
180. Ягодин Г. А., Раков Э. Г., Велешко Н. А.// Ж. неорг. химии. 1980. 25. № 2. 560.
181. Bhattacharjee M. N., Chandhuri M. K., Dasgupta H. S.// J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. № 12. 2587.
182. Крешков А. П.// Основы аналитической химии. Т. 2. изд. Химия. Москва. 1965.

183. Раков Э. Г., Колзунов В. А.// Ж. неорг. химии. 1977. Т. 22. № 5. С. 1165.
184. Ягодин Г. А., Раков Э. Г., Велешко Н. А.// Ж. неорг. химии. 1980. Т. 25. № 2. С. 560
185. Помадчин С. А., Хаустов С. В., Раков Э. Г., Амирханов Д. М.// 7 Всес. Симпоз. по химии неорг. фторидов. Полевской. 25-27 авг. 1987. Тез. докл. С. 332. М. Наука. 1987.
186. Рысс И. Г.// Химия фтора и его неорганических соединений. М. Госхимиздат. 1956. 718с.
187. Михайлов М. А., Эпов Д. Г., Сергиенко В. И.// Ж. Неорг. химии. 1973. Т. 18. № 6. С. 1508.
188. Каролсон О. Н. Шмидт Ф. А.// Редкоземельные металлы. Под ред. Ф. Х. Спеддинга. Пер. с англ. под ред. Е. М. Савицкого М. Металлургия. 1965. С. 97.
189. Хезвани Ф., Соловьев С. Н.// М.: 1990. 12с. – Деп. в ВИНТИ. 05.01-90. № 82-90
190. Утарбаев С. С., Супоницкий Ю. Л., Соловьев С. Н.// Сообщение 1. М.: 1998. 10с. –Деп. в ВИНТИ 12.02-98 № 446-B98
191. Соловьев С. Н., Никитина Н. В.// Ж. физич. Химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 951.
192. Gortsema F. P., Didchenko R.// Inorgan. Chemistry. 1965. V. 4. № 2.
193. Соловьев С. Н., Власова И. В., Горячева Т. В.// Ж. физ. химии. 2001. Т. 45. № 4. С. 761.
194. Киреев В. А.// Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций М.: Химия. 1970. С. 97
195. Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A.// CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere Publ. Corp., New York. 1989. (<http://www.codata.org/programs/codata/databases/key1.html>)

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю особую благодарность своему научному руководителю доктору химических наук, профессору Ракову Эдуарду Григорьевичу за оказанный огромный вклад в выполнении работы.

Хочется сказать отдельное спасибо доктору химических наук, профессору кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева Соловьеву Сергею Николаевичу, научному сотруднику Института кристаллографии РАН им. А. В. Шубникова Никольской Ольге Константиновне.

Выражаю благодарность выпускникам кафедры "Технологии редких и рассеянных элементов" Бочарову Андрею Владимировичу и Гущиной Ольге Валерьевне.