27

На правах рукописи

Сабуров Мухидин Икромович

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИДОВ 3d -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (II, III) С ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В УКСУСНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

02.00.01- неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук

14 ЯНВ 2010

Душанбе – 2009

Работа выполнена на кафедре общей химии и методики её преподования Худжандского государственного университета им. академика Б. Гафурова и в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

Научный руководитель: доктор химических наук,
Охунов Рахматджон

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Солиев Лутфулло Солиевич,

кандидат химических наук, доцент
Фатхуллоева Мехриниссо Хамназаровна

Ведущая организация: Таджикский технический университет им. М.С. Осими, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится **23 декабря 2009 года в 10^{00}** часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 г.Душанбе, ул.Айни, 299/2, E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан **20 ноября 2009 г.**

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук **Касымова Г.Ф.**

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Бинарные и комплексные фториды 3d – переходных металлов обнаруживая ряд уникальных физико-химических свойств (структурных, оптических, электрических, магнитных, акусто–и магнитооптических) нашли широкое применение в различных областях современной науки и техники и в последние годы служат объектом интенсивных исследований. Особенно возрос интерес к этим исследованиям в связи с появлением новых фторидных материалов пригодных для применения в качестве активных материалов в лазерной технике. Нелинейные свойства (пьезо,–пиро,-ферроэлектрические и ферроэластичные) многих бинарных и комплексных фторидов 3d–переходных металлов позволили создать на их основе новые классы инфракрасных детекторов, детекторов памяти, дисплеев и электронно-оптических модуляторов.

Области применения этих фторидов требуют использование безводных материалов, не содержащих кислородных примесей. Такие материалы, можно получить твердофазным методом, но этот метод трудоёмок и требует сложного и дорогостоящего аппаратурного оформления.

Синтез этих фторидов гидрохимическим методом продуктивен, но при этом методе образуются гидратированные продукты, термическое обезвоживание которых сопровождается пирогидролизом и требует дополнительного фторирования, что усложняет процесс синтеза.

В связи с этим совершенствование существующих и разработка новых недорогостоящих методов синтеза безводных как бинарных, так и комплексных 3d-переходных металлов и улучшение их качества является актуальной и важной задачей.

Анализ литературных источников показал, что в химии фторидов 3d – переходных металлов и их фторокомплексов еще много нерешенных вопросов. Решение этих вопросов возможно только посредством изучения взаимодействия этих фторидов с фторидами щелочных металлов в среде неводного растворителя, позволяющих установить закономерность и внести ясность в вопросе о характере взаимодействия в системах, составе и количестве образующихся фаз.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является детальное изучения взаимодействия фторидов 3d – переходных металлов (II, III) с фторидами щелочных металлов в среде уксусной кислоты, установление закономерностей в фазообразовании в этих системах и на основании полученных данных разработка методов синтеза безводных бинарных и фторокомплексов 3d – переходных металлов.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследованы системы фториды 3d – переходных металлов - фториды щелочных металлов в среде уксусной кислоты;
- выделены обнаруженные соединения и изучены их некоторые физико-химические свойства;

- разработаны способы синтеза безводных бинарных и фторокомплексов 3d-переходных металлов.

Научная новизна. Впервые изучены системы фториды щелочных металлов – фториды 3d – переходных металлов в среде уксусной кислоты. Показано, что в системах с участием дифторидов в широком интервале концентрации фторидов щелочных металлов образуются безводные и кристаллосольваты бинарных фторидов, безводные трифторометаллаты (где M=Mn, Co, Ni, Cu и Zn) щелочных металлов и фазы переменного состава, а в системах с участием трифторидов безводные-пента–и гексафторометаллаты (III) (M=Cr, Fe) щелочных металлов.

Исследована температурная зависимость потери массы кристаллогидратов ди - и трифторидов. Установлено, что температурная устойчивость кристаллогидратов дифторидов при одинаковой дисперсности увеличивается в ряду Mn→Zn, а трифторидов в ряду Fe→Cr.

Разработаны способы получения безводных дифторидов 3d–переходных металлов и безводных трифторометаллатов (II) калия и рубидия.

Практическая значимость работы. Полученные данные по исследованию систем, изучение некоторых физико-химических свойств бинарных фторидов и фторометаллатов позволяют расширить представления о способности фторидов 3d–переходных металлов к дегидратации, сольватации и комплексообразованию в среде уксусной кислоты, могут служить справочными данными и быть полезными специалистам, занимающимся синтезом и исследованием фторидных материалов.

Разработанные методы синтеза предлагаемыми способами могут быть использованы для получения безводных бинарных и комплексных фторидов с заданными физико-химическими свойствами пригодных для применения в различных областях науки и техники, особенно в лазерной технике, создания инфракрасных детекторов, детекторов памяти, дисплеев и электронно-оптических модуляторов.

Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в постановке задачи исследования, определении путей и методов их решения, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Основные положения выносимые на защиту:

- Исследование взаимодействия фторидов 3d – переходных металлов с уксуснокислыми растворами.
- Определение поли кристаллизации соединений в широком интервале концентрации фторидов щелочных металлов.
- Физико-химические исследования некоторых свойств выделенных соединений.
- Разработанные способы синтеза бинарных и комплексных фторидов 3d – переходных металлов.
- Кинетика дегидратации гидратов бинарных фторидов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на

республиканской конференции «Новейшие достижения в области химии» (Душанбе, 2001 г.), Международных конференциях: «Современные физико-химические проблемы конденсированных сред» (Худжанд, 2002 г.), «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (Душанбе, 2006 г.) и ежегодных традиционных конференциях Худжандского государственного университета им. академика Б. Гафурова.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 163 наименований. Работа изложена на 157 страницах компьютерного набора, включает 22 таблицы, 43 рисунка и приложение.

Публикации. По результатам выполненной работы опубликовано 6 статей и 6 тезисов докладов.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования и их решения, научная и практическая значимость.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по синтезу и физико-химическим свойствам ди- и трифторидов 3d – переходных металлов и их фторокомплексов в степени окисления (II, III) как в растворе, так и в расплаве.

Из приведенного обзора литературы можно заключить, что наиболее подробно изучены методы синтез бинарных и фторокомплексов 3d – переходных металлов и диаграммы состояния фторидов щелочных металлов - фторидов 3d – переходных металлов и тройных водно-солевых систем.

Взаимодействие фторидов щелочных металлов с фторидами 3d-переходных металлов в среде неводных растворителей, в частности уксусной кислоты, не изучены.

Анализ литературных источников позволил конкретизировать цель исследования и определить пути её реализации.

Вторая глава включает методики эксперимента, анализа и экспериментальные данные по синтезу и исследованию ди- и трифторидов 3d – переходных металлов.

В качестве исходных веществ использовали $KF \cdot 2H_2O$ или KHF_2, RbF, CsF, марок «ХЧ», кислоты: фтороводородная, уксусная марок «ОСЧ» и фториды 3d – переходных металлов (II, III).

В работе использовали комплексонометрию (определение 3d – переходных металлов), пламенную фотометрию (определение щелочных металлов), ториметрию (определение фтор-Иона) и алкалиметрию (определение уксусной кислоты).

Термический анализ проведен на дериватографе «МОМ - Будапешт» системы Паулик, Паулик и Эрдей.

Рентгенофазовый анализ осуществлен на дифрактометре Дрон – 2.0 методом порошка на медном излучение с никелевым фильтром.

ИК – спектры записывали на спектрометре UR – 20 в области 400-4000 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Ди- и трифториды 3d – переходных металлов были синтезированы растворением свежеосаждённых гидро-

ксокарбонатов во фтороводородной кислоте. Гидроксокарбонаты 3d – переходных металлов были синтезированы при взаимодействии перекристаллизованных их нитратов или хлоридов с перекристаллизованным карбонатом аммония.

Очистка исходных веществ в данном исследовании носит принципиальный характер, так как направлена не только на обеспечение необходимой препаративной чистоты, но в основном на изыскание способов получения особо чистых материалов не содержащих кислородных примесей. Полученные гидроксокарбонаты растворяли в избытке 40%-ной фтороводородной кислоты. Растворы фторидов кобальта, никеля, меди, цинка, хрома и железа выпаривались до небольшого объема, из-за значительной растворимости этих фторидов в растворах фтороводородной кислоты. Осадок отфильтровывали декантацией, промывали несколько раз на фильтре 2-3%-ным раствором HF и этанолом, и сушили в эксикаторе над P_2O_5.

Результаты химического анализа показали, что полученные фториды имеют состав: $MF_2 \cdot 4H_2O$, где $M = Mn, Co, Ni, Zn$; $CuF_2 \cdot 2H_2O$ и $MF_3 \cdot 3H_2O$, где $M = Cr, Fe$. Изучена термическая устойчивость кристаллогидратов этих фторидов. Термическое поведение кристаллогидратов дифторидов 3d – переходных металлов идентично. Разница заключается только в температурах дегидратации. На всех дериватограммах отмечен по одному эндоэффекту, при котором теряется четыре молекулы воды. При дальнейшем повышении температуры до 500^{0}C на ДТА дериватограмм не наблюдаются термические эффекты, однако на кривой ТГ, выше температуры 300^{0}C, отмечается незначительная убыль массы связанная с пирогидролизом. В качестве примера на рис.1 приведена дериватограмма тетрагидрата фторида кобальта (II). Первый эндоэффект на кривой ДТА дериватограммы тригидрата трифторида хрома в интервале 160-270^{0}C (рис.2) соответствует удалению приблизительно 2,5 моля воды. Начиная от 300^{0}C до 470^{0}C на кривой ДТА не наблюдается появление термического эффекта, однако на кривой ТГ имеет место потеря массы. В интервале температур 470-550^{0}C на кривой ДТА появляется второй эндоэффект. Общая потеря массы составляет 51.54 мас%. С целью получения полного представления о механизме термического разложения кристаллогидратов фторидов 3d – переходных металлов проведен элементный анализ состава продуктов разложения при различных температурах (табл. 1 и 2).

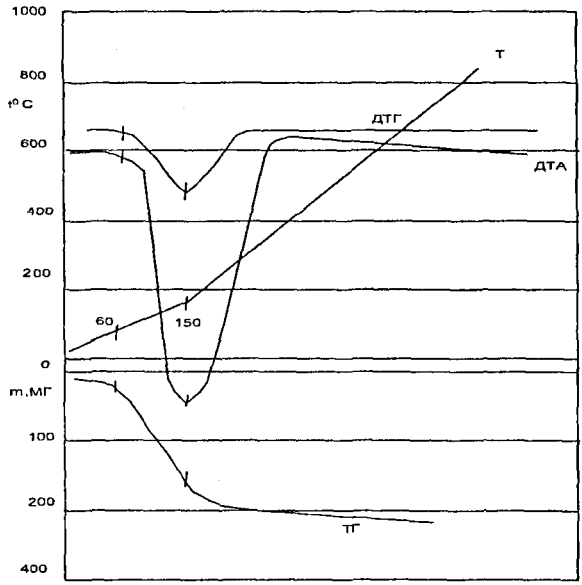

Рис. 1. Дериватограмма $CoF_2 \cdot 4H_2O$

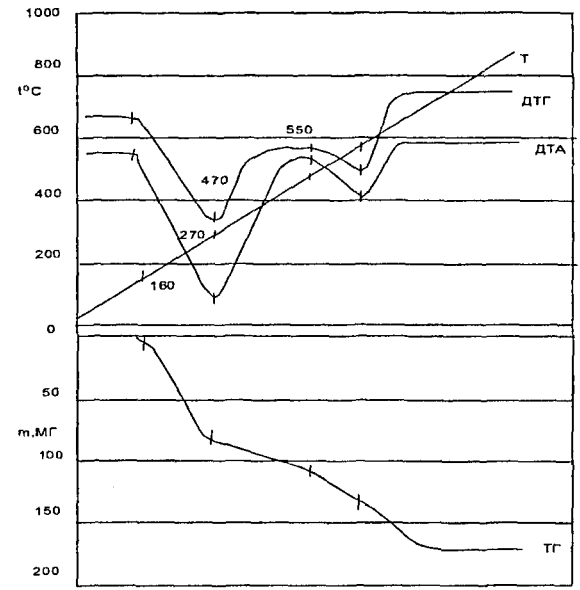

Рис. 2. Дериватограмма $CrF_3 \cdot 3H_2O$

Таблица 1

Результаты химического анализа продуктов разложения $CoF_2 \cdot 4H_2O$ на воздухе в зависимости от температуры

Температура, ^0C	Убыль массы %	Содержание, масс %			
		Co	F	H_2O	O
20	-	34.93	22.49	42.49	-
100	24.40	44.08	28.57	27.15	-
150	36.65	55.62	35.81	8.57	-
200	42.31	60.73	39.16	-	-
250	42.66	60.75	39.07	-	-
310	43.06	61.46	34.38	-	4.06
400	43.73	61.63	31.71	-	6.66
500	46.55	61.92	28.75	-	9.33

Таблица 2

Результаты химического анализа продуктов разложения $CrF_3 \cdot 3H_2O$ на воздухе при различных температурах

Температура, ^0C	Убыль массы %	Содержание, масс %			
		Cr	F	H_2O	O
20	-	31.92	34.96	33.12	-
100	-	31.86	34.90	33.24	-
170	8.78	33.75	37.05	29.20	-
240	25.33	44.62	35.16	15.43	4.80
290	33.05	44.82	32.63	15.44	7.11
400	43.42	54.12	19.73	8.95	17.20
500	50.08	65.24	8.08	-	26.68
570	53.82	67.26	2.65	-	30.09
650	54.09	68.14	1.08	-	30.78

Основываясь на полученных данных можно заключить, что разложение тетрагидратов дифторидов 3d-переходных металлов происходит без протекания пирогидролиза до 200-300^{0}C. Выше 300^{0}C происходит частичный пирогидролиз.

Первый эндоэффект на дериватограмме $CrF_3 \cdot 3H_2O$, по расчёту потери массы, соответствует удалению приблизительно 2,5 моля воды. По результатом химического анализа разложение тригидрата хрома можно выразить уравнением

$$2CrF_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{160\text{–}270^\circ C} Cr_2OF_4 \cdot 2H_2O + 2HF + 3H_2O$$

Плавная убыль массы на кривой ТГ без появления термического эффекта свидетельствует о продолжении пирогидролиза. При втором эндоэффекте происходит глубокий пирогидролиз с образованием оксидов хрома (III).

$$Cr_2OF_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{470–550°C} Cr_2O_3 + 4HF$$

Проведенные исследования показывают, что основными продуктами обезвоживания гидратированных дифторидов марганца, кобальта, никеля и цинка являются безводные дифториды с незначительными примесями соответствующих оксидов. Гидратированные дифторид меди, трифториды хрома и железа претерпевают глубокий пирогидролиз, и конечными продуктами являются оксиды.

На основании полученных и литературных данных можно вывести следующую закономерность. При одинаковой дисперсности гидратированных дифторидов 3d – переходных металлов температура дегидратации возрастает в ряду от марганца к цинку. Тригидрат трифторида хрома термически устойчивее, чем тригидрат трифторида железа.

В ИК - спектрах всех гидратов фторидов 3d-переходных металлов полосы поглощения, характерные для деформационного и валентного колебания воды, появляются, соответственно, в областях 1645-1670 и 3300-3440 $см^{-1}$. Смещение полосы поглощения деформационного колебания в высокочастотной области, а валентного - в низкочастотной свидетельствует о наличии сильной водородной связи типы $O-H\cdots F$. Во всех ИК – спектрах полосы поглощения в области 450-550 $см^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями M-F связей.

В третьей главе приводятся результаты исследования фазовых равновесий в системах с участием фторидов 3d-переходных металлов (II, III) и фторидов щелочных металлов в среде уксусной кислоты при 25°С.

Система KF-MnF_2-CH_3COOH-H_2O. Результаты исследования приведены на рис.3. Растворимость дифторида марганца и фторида калия в уксусной кислоте при 25°С составляет 0.65 и 22.25 мас% соответственно. Введение фторида калия в насыщенный уксуснокислый раствор дифторида марганца (II) приводит к незначительному повышению растворимости последнего до 0.78 мас%. При этом происходит совместная кристаллизация дифторида марганца и трифтороманганата (II) калия. В интервале концентраций 0.52-12.93 мас% KF в качестве твёрдой фазы кристаллизуется безводный трифтороманганат (II) калия. Выше 14 мас% KF в системе имеет место образование фазы переменного состава $nKMnF_3 \cdot mKF$.

Система RbF-MnF_2-CH_3COOH-H_2O. Кривая изотермы растворимости состоит из четырёх ветвей. Безводный дифторид марганца образуется в области 0-2.24 мас% RbF, а в интервале концентрации 3.36-26.82 мас% RbF в качестве твёрдой фазы кристаллизуется безводный трифтороманганат (II) рубидия. Дальнейшее увеличение концентрации фторида рубидия вплоть до 40.58 мас% приводит к образованию фазы переменного состава $nRbMnF_3 \cdot mRbF$. Растворимость фторида рубидия в уксусной кислоте при 25°С составляет 43.28 мас%.

Система CsF-MnF_2-CH_3COOH-H_2O. В системе, в области 0-2.66 мас% CsF, в качестве твёрдой фазы образуется безводный фторид марганца (II). Эвтонический раствор состоит из 0.95 мас% MnF_2 и 4.42 мас% CsF.

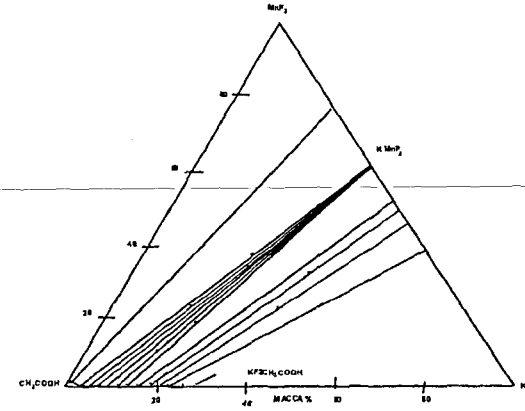

Рис. 3. Безводная проекция диаграммы растворимости системы $KF\text{-}MnF_2\text{-}CH_3COOH\text{-}H_2O$

Далее, в интервале 5.64-28.92 мас% CsF, в осадок выпадает безводный трифторомарганат (II) цезия. Начиная от 31.82 мас%, вплоть до 46.78 мас% CsF, имеет место образование фазы переменного состава $nCsMnF_3 \cdot mCsF$. Растворимость фторида цезия в уксусной кислоте при 25^{0}C имеет значение 48.96 мас%. При этом, в качестве твердой фазы, кристаллизуется $CsF \cdot CH_3COOH$.

Система $KF\text{-}CoF_2\text{-}CH_3COOH\text{-}H_2O$. Полученные данные приведены на рис.4. Растворимость дифторида кобальта в уксусной кислоте при 25^{0}C имеет

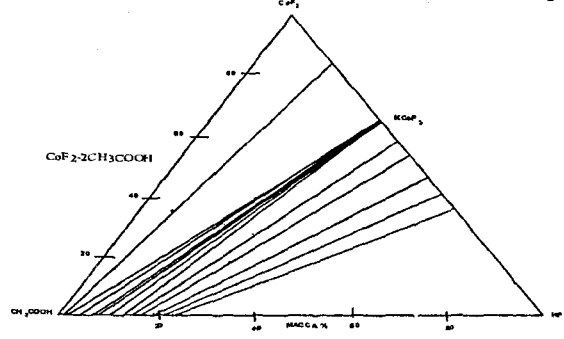

Рис. 4. Безводная проекция диаграммы растворимости системы $KF\text{-}CoF_2\text{-}CH_3COOH\text{-}H_2O$

величину 0.62 мас%, твёрдой фазе соответствует сольват состава $CoF_2 \cdot 2CH_3COOH$. Взаимодействие начинается при весьма низких концентрациях фторида калия, о чём свидетельствует незначительное повышение

растворимости фторида кобальта. Эвтонический раствор содержит 0.70 мас% CoF_2 и 0.52 мас% KF.

Определение состава твёрдых фаз по методу Схрейнемакерса показывает, что в интервале 1.58-14.66 мас% KF в качестве твёрдой фазы образуется безводный $KCoF_3$. Выше 16 мас% KF в системе образуется фаза переменного состава $nKCoF_3 \cdot mKF$.

Система RbF-CoF_2-CH_3COOH-H_2O. Добавление фторида рубидия в насыщенный раствор дифторида кобальта приводит к незначительному повышению растворимости последнего. Исследование показало, что в интервале 0-1.66 мас% RbF образуется $CoF_2 \cdot 2CH_3COOH$. Эвтоническая точка раствора состоит из 0.82 мас% CoF_2 и 3,28 мас% RbF. При дальнейшем повышении концентрации RbF растворимость дифторида кобальта уменьшается, из-за высаливания продукта взаимодействия. Определение состава твёрдых фаз по Схрейнемакерсу показывает, что в интервале 4.26-27.96 мас% RbF в осадок выпадает безводный фторокобальтат (II) рубидия. Далее в системе наблюдается образование фазы переменного состава $nRbCoF_3 \cdot mRbF$.

Система CsF-CoF_2-CH_3COOH-H_2O. Изотерма растворимости состоит из трёх ветвей кристаллизации.

Дисольват дифторида кобальта образуется в интервале концентрации 0-3.66 мас% CsF. Эвтонический раствор содержит 0.88 мас% CoF_2 и 4.56 мас% CsF. Дальнейшее повышение концентрации фторида цезия способствует образованию безводного фторокобальтата (II) цезия, который кристаллизуется в области концентраций 6.04-29.78 мас% CsF. Выше 31 мас% CsF в системе имеет место образование фазы переменного состава $nCsCoF_3 \cdot mCsF$.

Система KF-NiF_2-CH_3COOH-H_2O. Растворимость дифторида никеля в уксусной кислоте 0.62 мас% при 25^0C. Определение состава твёрдых фаз по Схрейнемакерсу показывает, что взаимодействие начинается при низких концентрациях фторида калия. Эвтонический раствор содержит 0.72 мас% NiF_2 и 0.24 мас% KF. Ход лучей Схрейнемакерса, в интервале 0.49-14.72 мас% KF, сходится на стороне треугольника Гиббса-Розебома в соотношении 1:1, что соответствует образованию безводного соединения $KNiF_3$.

Выше 16 мас% KF лучи Схрейнемакерса расходятся веерообразно. Это свидетельствует, о том что в системе образуются фазы переменного состава $nKNiF_3 \cdot mKF$.

Система RbF-NiF_2-CH_3COOH-H_2O. Данные по исследованию системы представленные на рис.5 показывают, что в интервале концентраций 0-3.32 мас% RbF в качестве твёрдой фазы образуется $NiF_2 \cdot 2CH_3COOH$. При дальнейшем повышении концентрации фторида рубидия образуется безводный $RbNiF_3$, область кристаллизации которого охватывает интервал 4.53-28.08 мас% RbF.

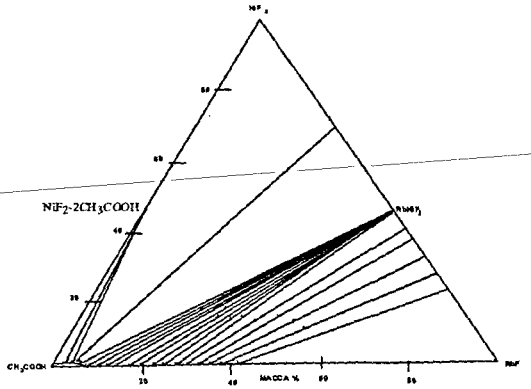

Рис. 5. Безводная проекция диаграммы растворимости системы $RbF\text{-}NiF_2\text{-}CH_3COOH\text{-}H_2O$

Далее, выше 31 мас% RbF, имеет место образование фазы переменного состава $nRbNiF_3 \cdot mRbF$.

Система $CsF\text{-}NiF_2\text{-}CH_3COOH\text{-}H_2O$. Добавление фторида цезия в насыщенный раствор дифторида никеля в уксусной кислоте несколько повышает его растворимость, что свидетельствует о существовании взаимодействия в системе. Определение состава твёрдых фаз показывает, что в интервале 0-3.67 мас% CsF кристаллизуется дисольват дифторида никеля. Эвтонический раствор содержит 0.96 мас% NiF_2 и 4.82 мас% CsF. Далее, в интервале концентрации 5.34-30.42 мас% CsF, в качестве твёрдой фазы кристаллизуется безводное комплексное соединение $CsNiF_3$. Образование фазы переменного состава $nCsNiF_3 \cdot mCsF$ наблюдается выше 33 мас% CsF.

Система $KF\text{-}CuF_2\text{-}CH_3COOH\text{-}H_2O$. Растворимость дифторида меди в ледяной уксусной кислоте при 25^0C составляет 0.72 мас%. При этом твердой фазе соответствует $CuF_2 \cdot 2CH_3COOH$. Введение фторида калия в насыщенный раствор дифторида меди несколько повышает растворимость последнего. Содержание фторида меди и фторида калия в эвтонической точке раствора соответственно 0.84 мас% и 1.12 мас%. Определение состава твёрдых фаз по Схрейнемакерсу показывает, что в интервале 2.34-15.02 мас% KF в системе образуется безводный трифторокупрат (II) калия. Выше 17 мас% KF в системе имеет место образование фазы переменного состава $nKCuF_3 \cdot mKF$.

Система $RbF\text{-}CuF_2\text{-}CH_2COOH\text{-}H_2O$. Исследование системы показало, что в интервале 0-1.88 мас% KF в качестве твёрдой фазы образуется $CuF_2 \cdot 2CH_3COOH$. Эвтоническая точка раствора, состоит из 0.92 мас% CuF_2 и 3.16 мас% RbF. Дальнейшее увеличение концентрации фторида рубидия

приводит к уменьшению растворимости дифторида меди и в интервале 6.82-28.02 мас% RbF в системе кристаллизуется безводный комплекс состава $RbCuF_3$. Далее, выше 30 мас% RbF, в системе наблюдается образование нестехиометрического соединения состава $nRbCuF_3 \cdot mRbF$.

Система CsF-CuF_2-CH_3COOH-H_2O. Исследование показало, что в интервале концентрации 0-3.64 мас% CsF в осадок выпадает дисольват состава $CuF_2 \cdot 2CH_3COOH$. Эвтонический раствор содержит 0.98 мас% CuF_2 и 5.02 мас% CsF. Далее, в интервале 6.99-32.04 мас% CsF, образуется безводный трифторокупрат цезия. При дальнейшем повышении концентрации фторида цезия, начиная с ~34 мас% CsF вплоть до 46.48 мас% CsF, лучи Схрейнемакерса расходятся веерообразно, что указывают на образование фазы переменного состава $nCsCuF_3 \cdot mCsF$ (рис.6).

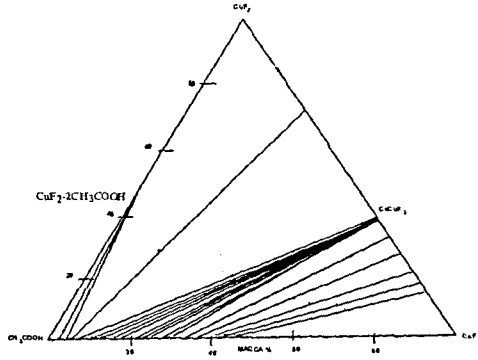

Рис. 6. Безводная проекция диаграммы растворимости системы CsF-CuF_2-CH_3COOH-H_2O

Исследование системы KF-ZnF_2-CH_3COOH-H_2O. Растворимость фторида цинка в ледяной уксусной кислоте при 25^{0}C 0.88 мас%. Твёрдой фазе соответствует безводный дифторид цинка. В эвтоническом растворе содержится 0.97 мас% ZnF_2 и 0.98 мас% KF. Определение состава твёрдых фаз по Схрейнемакерсу и аналитической экстраполяции экспериментальных данных показывает, что в интервале 1.71-14.12 мас% KF в осадок выпадает безводный трифтороцинкат калия. Выше 16 мас% KF линии остатков Схрейнемакерса расходятся веерообразно, что свидетельствует об образовании фазы переменного состава $nKZnF_3 \cdot mKF$.

Система RbF-ZnF_2-CH_3COOH-H_2O. Исследование растворимости показало, что в интервале 0-1.66 мас% RbF в качестве твёрдой фазы образуется безводный дифторид цинка. Эвтонический раствор содержит 1.02 мас% ZnF_2 и 3.24 мас% RbF. При дальнейшем повышении концентрации фторида рубидия растворимость фторида цинка понижается до 0.17 мас%, что свидетельствует о высаливание $RbZnF_3$. Определение состава твёрдых фаз по методу Схрейнема-

керса и аналитической экстраполяции экспериментальных данных показывает, что в интервале 5.32-29.18 мас% RbF образуется безводный $RbZnF_3$. Начиная с 31.72 мас% RbF, вплоть до 41.04 мас% RbF, в системе наблюдается образование фазы переменного состава $nRbZnF_3 \cdot mRbF$.

Система CsF-ZnF_2-CH_3COOH-H_2O. Исследование показало, что в интервале концентрации 0-3.72 мас% CsF выпадает безводный дифторид цинка. Эвтонический раствор содержит 1.15 мас% ZnF_2 и 5.58 мас% CsF.

Далее, в интервале концентрации 7.02-33.34 мас% CsF в качестве твёрдой фазы кристаллизуется безводный $CsZnF_3$. Выше 36 мас% CsF наблюдается образование фазы переменного состава $nCsZnF_3 \cdot mCsF$. Ветвь кристаллизации сольвата $CsF \cdot CH_3COOH$ настолько узка, что не нашла своего отражения на изотерме растворимости (рис. 7).

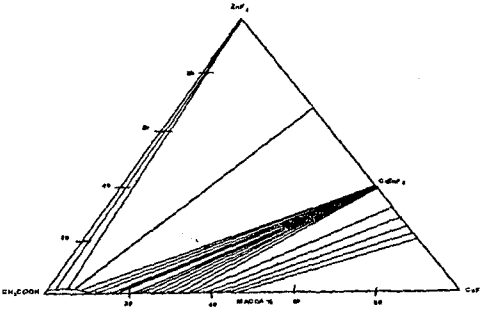

Рис. 7. Безводная проекция диаграммы растворимости системы CsF-ZnF_2-CH_3COOH-H_2O

Система KF-CrF_3-CH_3COOH-H_2O. Растворимость трифторида хрома в уксусной кислоте при 25^{0}C составляет 0.78 мас%. При этом составу твёрдой фазы соответствует безводный трифторид хрома. В системе взаимодействие происходит при весьма низких концентрациях фторида калия. Эвтонический раствор имеет состав 0.85 мас% CrF_3 и 0.28мас% KF. Дальнейшее добавление фторида калия приводит к падению растворимости трифторида хрома и начиная с концентрации 10.26 мас% KF в растворе хром не обнаруживается. Узкая область концентрации 0.64-1.95 мас% KF соответствует образованию комплексного соединения K_2CrF_5. Эвтонический раствор имеет состав 0.47 мас% CrF_3 и 3.26 мас% KF. Затем, в интервале 4.68-20.54 мас% KF, в качестве твёрдой фазы кристаллизуется гексафторохромат (III) калия.

Система RbF-CrF_3-CH_3COOH-H_2O. Полученные данные представлены на рис.8. Изотерма растворимости состоит из четырёх ветвей. Первая ветвь охватывает весьма узкий интервал концентрации RbF при котором в качестве твёрдой фазы кристаллизуется безводный трифторид хрома. Эвтонический раствор содержит 0.98 мас% CrF_3 и 0.62 мас% RbF. При дальнейшим повышении кон-

центрации RbF в очень узком интервале 0.99-2.34мас% RbF кристаллизуется Rb_2CrF_5. Совместная кристаллизация Rb_2CrF_5 и Rb_3CrF_6 происходит при 0.68 мас% CrF_3 и 4.12 мас% RbF. Далее, в интервале 6.28-41.65 мас% RbF, образуется гексафторохромат (III) рубидия.

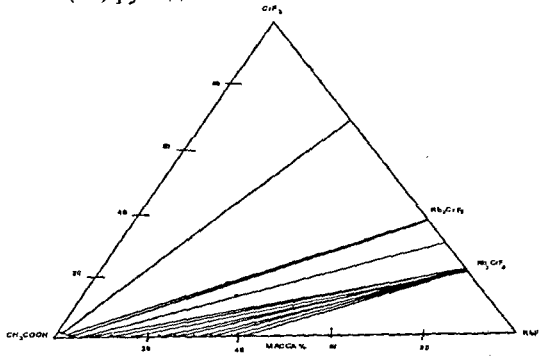

Рис. 8. Безводная проекция диаграммы растворимости системы $RbF-CrF_3-CH_3COOH-H_2O$

Система $CsF-CrF_3-CH_3COOH-H_2O$. Введение фторида цезия в насыщенный уксуснокислый раствор CrF_3 несколько повышает растворимость последнего. Эвтонический раствор содержит 1.05мас% CrF_3 и 0.98 мас% CsF. При дальнейшем повышении концентрации фторида цезия происходит понижение растворимости CrF_3, сопровождающееся выделением Cs_2CrF_5, в качестве твёрдой фазы, область кристаллизации которого охватывает узкий интервал 1.12-2.98 мас% CsF. Начиная с 7.08 мас% CsF, вплоть до 46.16 мас% CsF, образуется гексафторохромат (III) цезия.

Система $KF-FeF_3-CH_3COOH-H_2O$. Растворимость FeF_3 в ледяной уксусной кислоте при 25^0C составляет 1.56 мас%. При этом в осадок выпадает безводный трифторид железа.

Взаимодействие в системе начинается при весьма низких концентрациях фторида калия. Состав эвтонического раствора содержит 1.68мас% FeF_3 и 0.96 мас% KF. Линии Схрейнемакерса показывают, что в узкой области 1.21-2.16 мас% KF кристаллизуется K_2FeF_5. При концентрации 3.64 мас% KF происходит совместная кристаллизация K_2FeF_5 и K_3FeF_6. Начиная с 5.85 мас%, вплоть до 18.98мас% KF, образуется гексафтороферрат (III) калия.

Система $RbF-FeF_3-CH_3COOH-H_2O$. При добавлении незначительного количества фторида рубидия в насыщенный раствор фторида железа (III), растворимость последнего повышается до 1.64 мас%. Твёрдая фаза состоит из безводного трифторида железа (III). Эвтонический раствор содержит 1.64 мас% FeF_3 и 1.12 мас% RbF. Далее образуется Rb_2FeF_5, который кристаллизуется в узком интервале 1.98-3.12 мас% RbF. Эвтонический раствор, при котором происходит совместная кристаллизация Rb_2CrF_5 и Rb_3CrF_6, содержит 0.52 мас% FeF_3 и 4.26

мас% RbF. При дальнейшем повышении концентрации в интервале 6.15-41.36 мас% RbF образуется гексафтороферрат (III) рубидия.

Система CsF-FeF_3-CH_3COOH-H_2O. В системе образуются соединения FeF_3, Cs_2FeF_5, Cs_3FeF_6 и $CsF \cdot CH_3COOH$ (рис. 9). Безводный трифторид железа образуется в узкой области концентрации 0-0.96 мас% CsF.

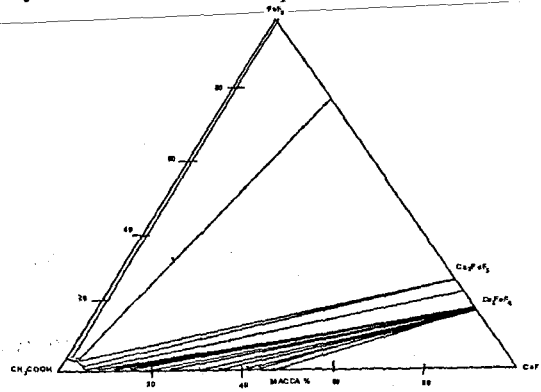

Рис. 9. Безводная проекция диаграммы растворимости системы CsF-FeF_3-CH_3COOH-H_2O

Эвтонический раствор состоит из 1.74 мас% FeF_3 и 1.48 мас% CsF. Затем, в интервале 2.14-4.02 мас% CsF, кристаллизуется Cs_2FeF_5. Совместная кристаллизация Cs_2FeF_5 и Cs_3FeF_6 происходит при 0.62 мас% FeF_3 и 4.96 мас% CsF. При дальнейшем увеличении концентрации фторида цезия кристаллизуется гексафтороферрат (III) цезия, ветвь кристаллизации которого охватывает интервал концентрации 6.14-46.34 мас% CsF. Ветвь изотермы $CsF \cdot CH_3COOH$, из-за незначительной растворимости FeF_3, в растворах фторида цезия не нашла своего отражения на диаграмме растворимости.

На основание полученных данных выявлены следующие закономерности: а) с уменьшением ионного радиуса 3*d*–переходного металла в степени окисления +2 способность к комплексообразованию, дегидратации и сольватации в ряду от фторида марганца (II) к фториду цинка, проходит через максимум, а в степени окисления +3 от фторида железа к фториду хрома увеличивается; б) при одинаковом анионе с увеличением ионного радиуса щелочного металла способность к высаливанию уменьшается от фторида калия к фториду цезия; в) при одинаковом внешнесферном катионе, в зависимости от ионного радиуса 3d – переходных металлов и увеличения растворимости их фторидов способность к высаливанию увеличивается от дифторида цинка к дифториду марганца и от трифторида железа к трифториду хрома.

В четвертой главе приведены физико-химические исследования бинарных фторидов и фторокомплексов.

Дериватограммы MnF_2, ZnF_2, фтороманганата (II) и фтороцинката (II) калия

идентичны. Разница заключается в температурах появления эндо- и экзоэффектов. В качестве примера на рис. 10 (а, б) приведена дериватограмма MnF_2 и $KMnF_3$.

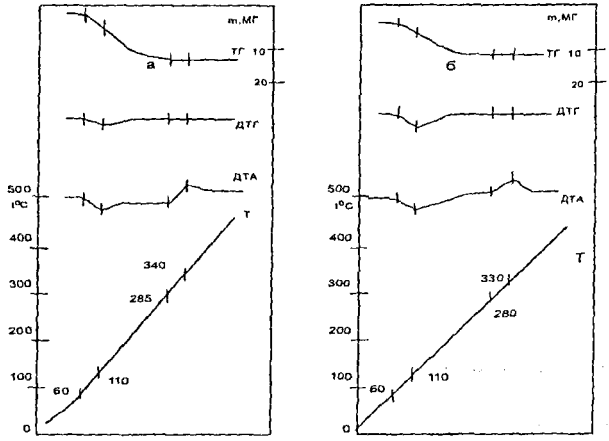

Рис. 10. Дериватограммы: а-MnF_2, б-$KMnF_3$.

На дериватограмме MnF_2 нечеткий эндоэффект при 60-110^{0}С отвечает потере адсорбированной уксусной кислоты, а экзоэффект при 285-340^{0}С обусловлен сгоранием паров уксусной кислоты. Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному пирогидролизу продукта. На дериватограмме $KMnF_3$ также зафиксирован один эндо-и один экзоэффект. Эндоэффект при 60-110^{0}С является результатом удаления адсорбированной уксусной кислоты, а экзоэффект при 280-330^{0}С соответствует сгоранию органического остатка.

Термическое поведение дисольватов дифторидов кобальта, никеля, меди и их фторокомплексов также идентичны. В качестве примера на рис.11 приведена дериватограмма $NiF_2 \cdot 2CH_3COOH$ и $KNiF_3$. Эндоэффект при 120-180^{0}С на дериватограмме $NiF_2 \cdot 2CH_3COOH$ (рис. 11а) соответствует удалению двух молекул уксусной кислоты. При 320-350^{0}С на кривой ДТА появляется экзоэффект обусловленный сгоранием паров уксусной кислоты. Далее происходит пирогидролиз образца.

Эндоэффект в области 80-120^{0}С, на дериватограмме $KNiF_3$, отвечает потере адсорбированной уксусной кислоты, а экзоэффект при 270-325^{0}С сгоранию паров уксусной кислоты (рис. 11б).

На дериватограмме CrF_3 термический эффект незарегистрирован. Однако на кривой ТГ наблюдается непрерывная убыль массы, связанная по-видимому, с потерей адсорбированной уксусной кислоты и пирогидролизом образца. Дериватограмма K_3CrF_6 характеризуется эндоэффектом при 60-110^{0}С относящимся к потере адсорбированной уксусной кислоты.

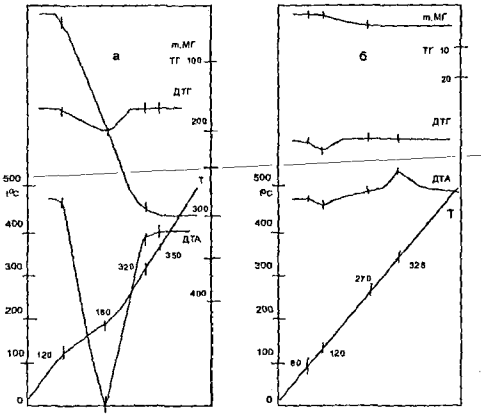

Рис. 11. Дериватограммы: а -$NiF_2 \cdot 2CH_3COOH$, б-$KNiF_3$.

Дальнейшее повышение температуры приводит к весьма незначительному пирогидролизу. Эндоэффекты на дериватограммах гексафторохроматов (III) рубидия и цезия при 60-120^{0}С соответствуют потере адсорбированной уксусной кислоты.

На кривой ДТА дериватограммы FeF_3 (рис. 12а) эндоэффект не отмечается,

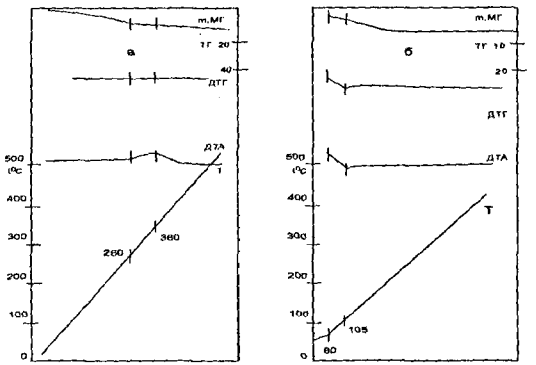

Рис. 12. Дериватограмма: а-FeF_3, б-K_3FeF_6.

однако на кривой ТГ наблюдается незначительная потеря массы, по-видимому, обусловленная удалением адсорбированной уксусной кислоты. Экзоэффект в интервале 260-360^{0}С соответствует сгоранию паров уксусной кислоты. Дериватограмма K_3FeF_6 характеризуется эндоэффектом в области 60-105^{0}С, обусловленным потерей адсорбированной уксусной кислоты. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавной потере массы, связанной с пирогидролизом продукта. Дериватограммы гексафторферратов (II) рубидия и цезия идентичны дериватограмме K_3FeF_6.

В ИК - спектрах фторометаллатов (II, III) щелочных металлов имеются слабые плечи в интервале 405 - 410см$^{-1}$ и интенсивные полосы поглощения в интервале 440-470см$^{-1}$. Слабые плечи, по-видимому, обусловлены небольшим снятием вырождения валентного колебания M-F под влиянием кристаллического поля решетки. Интенсивные полосы поглощения при 440-470см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей M-F.

Кроме того, в ИК – спектрах зарегистрирован ряд полос поглощения относящихся к колебаниям функциональных групп уксусной кислоты. Широкие интенсивные полосы поглощения в интервале 2900-3700см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ОН – группы на которых, по-видимому, налагается полоса поглощения валентного колебания С-Н, характеристическая частота поглощения которого находится в области 3000-3200см$^{-1}$. Полосы поглощения при 1380-1410 и 1530-1570см$^{-1}$ отвечают симметричным и антисимметричным валентным колебаниям группы С=О соответственно. Полосы поглощения неионизированной группы карбоксила – СООН появляются при 1690см$^{-1}$.

В пятой главе рассматривается способ синтеза безводных ди - и трифторидов 3d-переходных металлов и трифторометаллатов щелочных металлов в среде уксусной кислоты.

Синтез бинарных и комплексных фторидов 3d-переходных металлов проведен следующим образом: в тефлоновый реактор, снабженный крышкой и мешалкой, наполненной уксусной кислотой концентрации 90-95 мас%, вводили 15-20г гидратированные соответствующие бинарные фториды. Реактор плотно закрывали крышкой и содержимое реактора интенсивно перемешивали в течение 3-4 часов. После достижения равновесия содержимое реактора переносили на фильтр декантацией и несколько раз промывали уксусной кислотой и сушили на воздухе. Химический анализ состава полученных ди - и трифторидов показал, что этим способом можно получить безводные продукты.

Синтез трифторометаллатов (II) калия и рубидия проводили взаимодействием свежеосажденных гидроксокарбонатов соответствующих 3d – переходных металлов (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) с насыщенными растворами фторидов или гидрофторидов калия и рубидия. Для полноты протекания реакции и разложения гидроксокарбонатов в случае использования фторидов калия и рубидия в систему добавили стехиометрическое количество фтороводородной кислоты.

При постоянном перемешивании раствора равновесие устанавливается в течение 4-6 часов, в зависимости от растворимости фторида 3d – переходного металла. Следует отметить, что повышение растворимости дифторидов в ряду $Mn \rightarrow Zn$ приводит к увеличению времени установления равновесия.

Осадок отфильтровывали декантацией и 3-4 раза промывали 2-3%-ным уксуснокислым растворам фторида калия и рубидия, затем этанолом и сушили на воздухе.

Результаты химического, рентгенофазового анализов показывают, что полученные продукты являются чистыми и не содержат кислородные примеси.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ синтеза гидратированных фторидов 3d–переходных металлов (II, III). Изучена их термическая устойчивость и установлена следующая закономерность: при одинаковой дисперсности фторидов с увеличением заряда ядра и уменьшением ионного радиуса 3d – переходного металла температура дегидратации кристаллогидратов повышается от дифторида марганца к фториду цинка. Изучена кинетика дегидратации и показано, что при высокой температуре дифториды подвергаются частичному, а трифториды – глубокому пирогидролизу.

2. Исследовано взаимодействие в системах фториды 3d – переходных металлов - фториды щелочных металлов в среде уксусной кислоты. Показано, что в среде уксусной кислоты кристаллагидраты фторидов 3d – переходных металлов дегидратируются с образованием безводных и сольватированных фторидов. Установлено, что в системах образуются безводные трифторометаллаты (II) (M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn), пента-и гексафторометаллаты (III) (M=Cr и Fe) щелочных металлов.

3. В результате исследования диаграмм растворимости выявлены следующие закономерности: с уменьшением ионного радиуса 3d- переходного металла способность к комплексообразованию, гидратации и сольватации увеличивается; с повышением степени окисления 3d-переходного металла увеличивается их способность к комплексообразованию; при одинаковом комплексном анионе, с увеличением ионного радиуса щелочного металла, способность к высаливанию уменьшается от фторида калия к фториду цезия; при одинаковом внешнесферном катионе, в зависимости от заряда ядра и ионного радиуса 3d-переходного металла и растворимости их бинарных фторидов, способность к высаливанию уменьшается от дифторида марганца к дифториду цинка и от трифторида хрома к трифториду железа.

4. Методами физико-химического анализа в соединениях выделенных систем выявлены следующие закономерности:

- с уменьшением ионного радиуса 3d – переходного металла повышается термическая устойчивость бинарных фторидов;
- фторокомплексы 3d – переходных металлов термически устойчивее, чем бинарных фторидов.
- термическая устойчивость фторокомплексов с одинаковым комплексным анионом возрастает с увеличением ионного радиуса внешнесферного катиона.

5. Разработан способ синтеза безводных бинарных и трифторометаллатов (II) калия и рубидия путем взаимодействия свежеосажденных соответствующих гидроксокарбонатов 3d – переходных металлов с уксуснокислыми растворами фторидов калия и рубидия. Найдены оптимальные условия синтеза. Полученные безводные трифторометаллаты (II) охарактеризованы методами физико-химического анализа. Показана перспективность использования полученных безводных трифторометаллатов (II) щелочных металлов для получения их монокристаллов без применения агрессивного фторирующего агента в вакууме.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Охунов Р., Зоидова М., Сабуров М., Жулиев Р. О системе $RbF-MnF_2-CH_3COOH-H_2O$. //Докл. АН РТ., 1999. –Т.42. -№2. –С.18-21.
2. Охунов Р., Сабуров М.И., Зоидова М., Жулиев Р. Растворимость и взаимодействие трифторида хрома в уксуснокислых растворах фторида рубидия. //Докл. –АН РТ. – 1999. – Т.42, №2. – С.22-25.
3. Охунов Р., Сабуров М.И., Жулиев Р. Взаимодействие фторида кобальта (II) с уксуснокислыми растворами фторида цезия (II). //Материалы Республиканской конференции. Новейшие достижения в области химии. – 2001. – С.368 - 369.
4. Охунов Р., Сабуров М.И., Жулиев Р.А., Абдулхаев В.Д. Синтез трифторомарганата цезия в неводных средах. //Материалы международной конференции «Современные проблемы физико-химических свойств конденсированных сред». Худжанд. – 2002. – С.28-31.
5. Охунов Р., Сабуров М.И., Жулиев Р.А. Взаимная растворимость в системах $RbF-CuF_2(ZnF_2)-CH_3COOH-H_2O$. //Материалы научно-теоретической и практической конференции ученых и молодых ученых, посвященной 70-летию Худжандского государственного университета им. акад. Б. Гафурова. – Худжанд. – 2002. – С.87-88.
6. Сабуров М.И., Охунов Р., Жулиев Р., Абдулхаев В.Д. Синтез и физико-химическое исследование фторохроматов (III) цезия. //Материалы международной конференции «Современные проблемы физико-химических свойств конденсированных сред». Худжанд. – 2002. – С.56-59.
7. Охунов Р., Сабуров М.И., Жулиев Р.А. Исследование системы $RbF-FeF_3-CH_3COOH-H_2O$. //Учёные записки Худжандского государственного университета им. акад. Б. Гафурова. Худжанд. – 2002. - №4. – С.206-209.
8. Охунов Р., Сабуров М., Жулиев Р.А. Взаимодействие фторида кобальта (II) с уксуснокислыми растворами фторида цезия (II). //Учёные записки Худжандского государственного университета им. акад. Б. Гафурова. Худжанд. – 2003. №1 – С.115-118.
9. Охунов Р., Сабуров М.И. Синтез и физико-химическое исследование безводных фторида меди (II) и трифторокупрата (II) цезия. //Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». – Душанбе – 2006. – С.33-34.
10. Сабуров М.И., Охунов Р. Изотерма растворимости системы $RbF-NiF_2-CH_3COOH-H_2O$ при 25^0С. //Докл. АН РТ, 2007. –Т. №50, №4. – С.345-348.
11. Охунов Р., Сабуров М.И. Изотерма растворимости системы $CsF-NiF_2-CH_3COOH-H_2O$ при 25^0С. //Докл. АН РТ, 2007. –Т №50, №11 –С.848-851.
12. Сабуров М. Исследование системы $CsF-NiF_2-CH_3COOH-H_2O$ //Материалы IX – областной научной конференции ученых и молодых исследователей, посвященной 15-летию XVI-сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. – Сугд. – 2007. – С. 92-94.

Сдано в набор 18.11.2009 Подписано в печать.19.11.2009
Формат 60х84 Бумага офсетная.
Тираж 100 экз. Заказ № 95

Типография ТГПУ им.Садриддина Айни
г.Душанбе, пр-т Рудаки 121