

УДК 546.39'161

## СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ ФТОРИДОВ АММОНИЯ

*Раков Э. Г., Мельниченко Е. И.*

Дан обзор важнейших термических свойств фторидов и фторометаллатов аммония, реакций фторидов аммония с элементами, другими простыми фторидами, с оксидами и солями.

Библиография — 379 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| I. Введение  | 1463 |
| II. Свойства фторидов аммония                          | 1464 |
| III. Термические свойства фторо- и оксофторометаллатов | 1465 |
| IV. Реакции фторидов аммония                           | 1473 |
| V. Заключение  | 1483 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

Неорганические фториды играют заметную роль в современной технике. Основные способы их получения базируются на использовании безводного фтористого водорода, фтора, фтористоводородной кислоты, а в меньших масштабах — галогенфторидов [1]. Исходным сырьем в производстве всех этих реагентов служат флюоритовые концентраты, из которых при действии серной кислоты получают фтористый водород или фтористоводородную кислоту; фтористый водород электролитически разлагают с выделением фтора, а с помощью фтора синтезируют галогенфториды [2].

Однако эта схема не является единственной. Наряду с флюоритом в качестве промышленного источника фтора во все больших масштабах используют и другой — фосфоритовые и апатитовые концентраты, служащие сырьем в фосфорно-туковой промышленности [3]. Уже освоен выпуск из отходящих газов суперфосфатных производств побочного технического продукта («фторида-бифторида» аммония), представляющего собой смесь  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  [4–8]. Чистые и технические фториды аммония могут применяться для получения безводного фтористого водорода и фтористоводородной кислоты, а также непосредственно для фторирования. Описано, например, их использование для извлечения металлов из берилла [9], ильменита [10], пироксена [11], монацита [12], шеелита [13–15], для растворения металлов [16 и др.], для очистки фторидов [17 и др.], для получения фторидов алюминия [18 и др.], цинка [19 и др.], кадмия [20] и многих других металлов.

В связи с тенденцией к истощению богатых флюоритовых месторождений, ростом производства фосфорной кислоты и фосфорных удобрений, а также с необходимостью более полной утилизации соединений фтора, объем фторидов, получаемых из природных фосфоритов, и значение фторидов аммония как фторирующих реагентов неуклонно возрастают.

Фториды аммония (в безводном состоянии или в водном растворе) взаимодействуют со многими веществами. Эти реакции специфичны и сопровождаются образованием фторометаллатов или оксофторометаллатов аммония. Повышение температуры синтеза или нагревание фторометаллатов приводит к их термическому разложению. Закономерности этих реакций и особенности термических свойств фторометаллатов важны для оптимизации условий синтеза фторидов с помощью фторидов аммония. Поскольку обобщения сведений по таким вопросам ранее не проводилось, целью настоящего обзора явилось восполнение этого пробела.

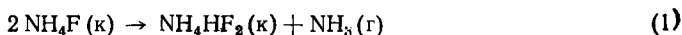
Специальный раздел обзора посвящен краткому изложению свойств самих фторидов аммония, поскольку эти свойства во многом определяют термические характеристики фторометаллатов аммония [21], а их обобщение, сделанное около 10 лет назад [22], нуждается в дополнениях.

## II. СВОЙСТВА ФТОРИДОВ АММОНИЯ

Известны два устойчивых при обычных условиях соединения аммиака со фтористым водородом:  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

Фторид аммония — бесцветное вещество, кристаллизующееся в гексагональной сингонии и образующее решетку типа вюрцита (пространственная группа  $P6_{3mc}$  [23–27]. Этим он отличается от остальных галогенидов аммония, имеющих кубическую структуру, что связано с образованием у  $\text{NH}_4\text{F}$  прочных водородных связей [28] и обуславливает неподвижность групп  $\text{NH}_4^+$  в кристалле [29, 30]. При 23° кристаллическая решетка  $\text{NH}_4\text{F}$  имеет параметры  $a=0,4439$ ;  $c=0,7165$  нм;  $z=2$  [23, 31]. Измеренное и вычисленное значения плотности равны соответственно 1,002 и 1,006 г/см<sup>3</sup> [31].

Температура кипения  $\text{NH}_4\text{F}$  неизвестна. При нагревании  $\text{NH}_4\text{F}$  разлагается по уравнению



чем также отличается от других галогенидов аммония. В области температур 343–383 К давление разложения (равновесное давление газобразных продуктов) определяется выражением [32]

$$\lg p, \text{ мм рт. ст.} = -8,82996 + 3022,966/T + 6,87415 \lg T$$

а при 404,2–438,9 К — уравнением [33]:

$$\lg p, \text{ мм рт. ст.} = 47,863 - 6582/T - 11,365 \lg T$$

Температура, при которой давление  $\text{NH}_3$  становится равным 760 мм рт. ст., составляет  $\sim 167^\circ \text{C}$  [33–35].

Найденная калориметрически стандартная энтальпия реакции (1) равна 19,7 ккал, вычисленная из тензиметрических данных, составляет 19,1 ккал [36]. Энтальпия реакции



при 298 К составляет  $35,8 \pm 0,9$  (калориметрия) или  $35,1 \pm 1,0$  ккал (тензиметрия) [36]. Стандартная энтальпия образования  $\text{NH}_4\text{F}$  по [37] равна  $110,8 \pm 0,6$  ккал/моль, энергия Гиббса  $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$  (298 К,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\kappa$ ) =  $-83,28$  ккал/моль. Величины получены при допущении, что  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  (298 К,  $\text{HF}$ ,  $\text{r}$ ) =  $-64,8$  ккал/моль, хотя принятое в настоящее время значение больше по абсолютной величине ( $-65,32$  ккал/моль) [38].

Стандартные теплоемкость и энтропия кристаллического  $\text{NH}_4\text{F}$  составляют  $15,60 \pm 0,02$  и  $17,20 \pm 0,05$  ккал/моль·К [39]. Данные работы [40] по теплоемкости противоречат [39] и, видимо, ошибочны.

Фторид аммония хорошо растворим в воде, его растворимость при 25° составляет 45,38% [41]. В водных растворах он неустойчив и при нагревании разлагается с выделением  $\text{NH}_3$ , поэтому его невозможно получить выпариванием растворов [4, 6, 7, 41];  $\text{NH}_4\text{F}$  хорошо растворим в жидком  $\text{HF}$ , а с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  образует эвтектику, плавящуюся при 109,3° [35, 43].

Гидрофторид (бифторид) аммония — бесцветное слабо гигроскопичное вещество, образующее ромбическую кристаллическую решетку с параметрами  $a=0,840$ ;  $b=0,816$ ;  $c=0,367$  нм;  $z=4$ , пространственная группа  $P_{\text{man}}$ , вычисленная плотность 1,505 г/см<sup>3</sup> [23]. Группы  $\text{NH}_4^+$  связаны с атомом  $\text{F}$  водородными связями: каждый атом фтора имеет две водородные связи с атомами азота и одну — с другим атомом фтора [44]. Температура плавления  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  равна 126,45°, энтальпия плавления  $4,564 \pm 0,002$  ккал/моль [45].

Давление разложения твердого  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при 343–383 К описывается уравнением [32]:

$$\lg p, [\text{мм рт. ст.}] = 5,42446 - 3424,363/T + 1,60995 \lg T$$

В более широком интервале температур (298–399,3 К) давление разложения отвечает выражению [33]:

$$\lg p, [\text{мм. рт. ст.}] = 6,723 - 3295/T + 6,915 \lg T - 0,00547 T.$$

Давление разложения жидкого  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при 392,5–411,7 К описывается уравнением [33]:

$$\lg p, [\text{мм рт. ст.}] = 20,809 - 4256/T - 3,6 \lg T + 0,00028 T$$

Температура кипения  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  составляет  $\sim 238^\circ \text{C}$  [6, 7, 33, 35, 46]. Жидкий  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  имеет аномально высокую сжимаемость по сравнению с твердой фазой [47].

Стандартная энтальпия реакции



по калориметрическим данным равна  $51,9 \pm 0,2$  ккал/моль [36] или  $51,4$  ккал/моль [48], а по тензиметрическим  $51,1$  ккал/моль [32, 36]. Величина  $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$  (298 К,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , к) в [37] принята равной  $-191 \pm \pm 1$  ккал/моль. По данным калориметрии,  $C_p^\circ$  (298 К) =  $25,48$  кал/моль·К,  $S^\circ$  (298 К) =  $27,61$  кал/моль·К [23, 37, 49].

Гидрофторид хорошо растворим в воде. При  $25^\circ$  его растворимость равна  $41,50$  [41] или  $41,08$  масс. % [48], энтальпия растворения с образованием насыщенного раствора составляет  $5,12 \pm 0,06$  ккал/моль [48]. Растворение сопровождается поглощением тепла. Плотность насыщенного раствора при  $25^\circ$  равна  $1,1273$  г/см<sup>3</sup> [50]. Хорошо растворим  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  также в жидком HF. В системе  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ –HF образуются конгруэнтно плавящиеся и легко разлагающиеся с выделением HF соединения  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{F}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{F}_6$  (температуры плавления  $23,2$  и  $-8,0^\circ$ ) [43].

Таким образом, наибольший интерес как фторирующий реагент представляет гидрофторид аммония. Фторид аммония при нагревании до невысоких температур разлагается до гидрофторида, а при температурах выше  $165$ – $170^\circ$  может существовать только при давлении аммиака более 1 атм. «Пары» фторидов аммония, т. е. продукты их термического разложения, содержат фтористый водород и, следовательно, могут участвовать в характерных для HF реакциях.

Свойства фторидов аммония таковы, что при термическом разложении фторометаллатов аммония, помимо поглощения тепла за счет разложения до простых фторидов, при температурах выше  $165$ – $170^\circ$  (и особенно выше  $235$ – $240^\circ$ ) происходит поглощение тепла из-за сильно эндотермичных процессов разложения самого фторида аммония.

### III. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРО- И ОКСОФТОРОМЕТАЛЛАТОВ АММОНИЯ

Все переходные элементы, кроме тяжелых актиноидов, а также бериллий, магний и непереходные элементы III–V групп, за исключением углерода и азота, способны образовывать фторометаллаты аммония. Для переходных элементов центральной части периодической системы (главным образом, для металлов V–VII групп), а также для урана и непереходных элементов V группы, кроме того, характерно образование оксофторометаллатов.

Ниже рассмотрен состав соединений, даны последовательность стадий термического разложения, температуры протекания отдельных стадий, а также энтальпии образования и другие термодинамические параметры для фторо- и оксофторометаллатов аммония, исключая характеристики низкотемпературных фазовых переходов.

## 1. Соединения непереходных элементов

*Бериллий* образует  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{BeF}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$  [51—53]. Тетрафторобериллат разлагается с последовательным образованием  $\text{NH}_4\text{BeF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$  и  $\text{BeF}_2$ ; минимумы эндотермических эффектов на кривых ДТА (дифференциального термического анализа) первых двух стадий расположены при 300 и 360° [53]; разложение в изотермических условиях может быть проведено при более низких температурах [52]. Стандартная энтальпия образования  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  равна  $-475,7 \pm \pm 1,5$  ккал/моль [54, 55], энергия Гиббса  $\Delta G_{\text{обр}}^0 = 413,1$  ккал/моль [55],  $S^0 = 59,8 \pm 0,6$  и  $C_p^0 = 50,4 \pm 0,5$  ккал/моль·К [55, 56].

Для *магния* известны  $\text{MgF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{MgF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ . Обезвоживание протекает при 110° [57], разложение  $\text{MgF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  до  $\text{MgF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  и до  $\text{MgF}_2$  — соответственно при 215—220° и 280—285° [57—59].

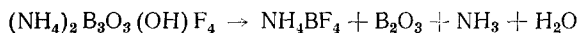
Синтезированы *фторобораты*  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  и  $\text{NH}_4\text{BF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  [60], а также многочисленные оксофторо- и гидроксофторобораты, например,  $\text{NH}_4\text{B}(\text{OH})_2\text{F}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{B}(\text{OH})_3\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{BOF}_4$  или  $(\text{NH}_4)_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_{12}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{BOF}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{OF}_{12}$  [61, 62].

На термограмме тетрафторобората аммония наблюдаются эндотермические эффекты с минимума при 176 и 346°, которые отвечают его полиморфному переходу и разложению (сублимации) [61]. По [63, 64], температура перехода равна  $205 \pm 3^\circ$ , по [65] она равна  $208 \pm 2^\circ$ . Энтальпия перехода составляет  $2,4 \pm 0,1$  ккал/моль [65]. Давление разложения описывается уравнением [66]

$$\lg p, [\text{мм рт. ст.}] = 6,82 - 2469/T$$

откуда следует, что температура разложения близка к 354°, а энтальпия разложения — к 33,9 ккал/моль. Стандартные значения  $C_p^0$  и  $S^0$  для  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  равны 32,09 и 46,77 ккал/моль·К [67]. По [65, 66] и нашим оценкам,  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  (298 К,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , к)  $\leq -381,4$  ккал/моль,  $\Delta G_{\text{обр}}^0$  (298 К,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , к)  $\leq -341$  ккал/моль.

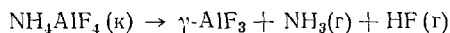
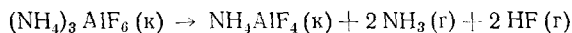
Реакция



протекает при 200—250° [68].

Высшие фторометаллаты *алюминия*, *галлия* и *индия* имеют одинаковый состав  $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ . Гексафтороалюминат разлагается в две стадии с последовательным образованием  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  и  $\gamma\text{-AlF}_3$  [69, 72]. Авторы работы [7] считают, что при термическом разложении образуется еще одно соединение —  $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{F}_7$  в патенте [73] описан  $(\text{NH}_4)_2\text{NAIF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Реакции



обуславливают эндотермические эффекты при 305 и 450°, константы равновесия этих реакций выражаются уравнениями [71, 72]:

$$\lg K_p = 30,455 - 18182/T \quad (507 \leq T \leq 578 \text{ К})$$

$$\lg K_p = 17,240 - 13071/T \quad (663 \leq T \leq 731 \text{ К})$$

Средние энтальпии разложения  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  составляют  $83 \pm 1$  и  $60 \pm 1$  ккал/моль, энтальпии образования равны соответственно  $-731,3$  и  $-496,6$  ккал/моль [64].

Согласно [74, 75],  $(\text{NH}_4)_2\text{GaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  обезвоживается при 100—150° и разлагается с последовательным отщеплением двух молекул  $\text{NH}_4\text{F}$  при 350 и 450°. Гексафтороиндат аммония при 280° превращается в пентафтороиндат, который далее разлагается в две стадии, при 320 и 400° [76]. Авторы [77] привели существенно более низкие температуры начала отдельных стадий (120, 170 и 185°). Эти данные менее точны, так как при столь низких температурах отщепления  $\text{NH}_4\text{F}$  на тер-

мограммах должен был бы проявиться и эффект при 238°, отвечающий «кипению»  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Непосредственно из простых фторидов получены  $(\text{NH}_4)_5\text{In}_3\text{F}_{14}$ ,  $\text{NH}_4\text{In}_2\text{F}_7$  и  $\text{NH}_4\text{In}_3\text{F}_{10}$  [78]. Описаны также  $(\text{NH}_4)_2\text{Ga}(\text{OH})_2\text{F}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{In}(\text{OH})_2\text{F}_3$  [79].

По термографическим данным двойная соль *кремния*  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  разлагается при температуре выше 190°, а гексафторосиликат аммония — выше 300° [80, 81]. Давление пара над  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  при 532—592 К описывается уравнением [81]:

$$\lg p, [\text{мм рт. ст.}] = 9,94 - 4170/T$$

Если принять, что  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  разлагается на  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , то значения энтальпии разложения и образования  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  из простых веществ составят 95,4 и —633,1 ккал/моль соответственно. Калориметрически найденное значение стандартной энтальпии образования равно —642,6 ккал/моль, энергия Гиббса равна —567,4 ккал/моль,  $S^\circ = 68,0$  кал/моль · К,  $C_p^\circ = 59,25$  кал/моль · К [82, 83].

*Германий* образует такие же соединения, что и кремний:  $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_4$  [64]. Гексафторогерманат разлагается в одну стадию с минимумом на кривой ДТА при 400° [85].

Среди соединений *олова* (II) известны описанный еще в 1886 г. фторостаннат  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [86],  $\text{NH}_4\text{SnF}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$  [87]. Последние два соединения разлагаются в вакуированном сосуде при 160—200°.

*Олово* (IV) образует фториды  $(\text{NH}_4)_4\text{SnF}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$  (описаны в 1859 г.) [86],  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}(\text{OH})\text{F}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{Sn}_2\text{OF}_{10}$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{HSn}_2\text{OF}_{10}$  [88]. Термическое разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  протекает при 320°, а  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$  разлагается в две стадии: при 410 и 500° [85] (по [89], гексафторостаннат (IV) разлагается при 210°), Гидроксофторостаннаты (II) разлагаются в три стадии при 80—360° [88].

Все фторокислоты *фосфора* (V) — гексафторофосфорная  $\text{H}_6\text{PF}_6$ , дифторофосфорная  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  и монофторофосфорная  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  образуют аммониевые соли [86]; описан также  $\text{NH}_4\text{PF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  [90]. Дифторофосфат и монофторофосфат аммония термически устойчивы при 135°; последняя соль при 220° разлагается до  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$ , имеющего температуру плавления ~226° [91, 92].

Аналогичные соединения характерны для *мышьяка* (V):  $\text{NH}_4\text{AsF}_6$  [93],  $\text{NH}_4\text{As}(\text{OH})\text{F}_5$  и  $\text{NH}_4\text{As}(\text{OH})_2\text{F}_4$  [94];  $(\text{NH}_4)_2\text{AsO}_2\text{F}_2$  [95].

*Сурьма* (III) со щелочными металлами и аммонием образует соединения  $\text{M}_2\text{SbF}_5$ ,  $\text{MSbF}_4$ ,  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  и  $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$  [96, 97], а *сурьма* (V) —  $\text{M}_2\text{SbF}_7$  и  $\text{MSbF}_6$ . При температурах от —23 до 17° соединение  $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$  испытывает фазовые переходы [98].

Для *висмута* (III) известен  $\text{NH}_4\text{BiF}_4$  [86].

Температура плавления  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$  составляет 245° [96].

## 2. Соединения переходных элементов

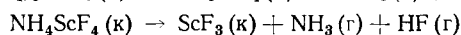
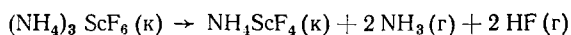
Соединения *меди* (II) —  $(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4$  и  $\text{NH}_4\text{CuF}_3$  из водных растворов выделяются в виде гидратов [86], но могут быть и безводными [99]. Разложение  $\text{NH}_4\text{CuF}_3$  протекает с минимумом на кривой ДТА при 250° и поглощением 34,2 ккал/моль [100].

*Цинк* и *кадмий* образуют фториды  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CdF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [101],  $\text{NH}_4\text{ZnF}_3$  и  $\text{NH}_4\text{CdF}_3$  [99, 100]; описаны также безводные фториды  $(\text{NH}_4)_2\text{CdF}_4$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{Cd}_2\text{F}_7$  [102]. Для цинка и кадмия температуры разложения трифторометаллатов равны 250 и 205°, а энтальпии разложения — соответственно 33,9 и 33,3 ккал/моль [100]. Как и в случае фторокупрата, полученные значения энтальпии разложения меньше величины, характерной для разложения самого  $\text{NH}_4\text{F}$ , что заставляет отнести к ним с осторожностью.

Комплексные соединения *скандия* совпадают по составу с соединениями алюминия. Гексафтороскандат аммония разлагается при 260—

290 и 340—350° с последовательным образованием  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$  и  $\text{ScF}_3$  [103—105].

Равновесие реакций



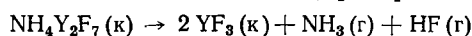
соответственно при 448—492 и 563—605 К описывается уравнениями [106]:

$$\lg K_p = 29,8 - 15400/T$$

$$\lg K_p = 16,0 - 10200/T$$

Средние энтальпии разложения  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$  составляют соответственно 70,5 и 46,7 ккал/моль. Принимая, что они не зависят от температуры, а  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  (298 К,  $\text{ScF}_3$ ,  $\kappa$ ) =  $-394 \pm 2$  ккал/моль [107], можно найти стандартные энтальпии образования соответствующих фтороскандатов аммония ( $-737 \pm 7$  и  $-517 \pm 5$  ккал/моль).

Соединение иттрия  $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  разлагается в две стадии, при 260 и 380° с образованием  $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$  и  $\text{YF}_3$  [106]. Равновесие реакции



при 601—653 К описывается уравнением:

$$\lg K_p = 12,9 - 9000/T$$

Отсюда средняя энтальпия разложения составляет  $\sim 41$  ккал/моль.

В системах  $\text{LnF}_3 - \text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}$  — лантан или лантаноид) обнаружены кристаллические фазы самого различного состава [108, 109]. Наиболее надежно идентифицированы  $(\text{NH}_4)_3\text{LnF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}_2\text{F}_9$ ,  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$  (или  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ ) и  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$  [110—114]. По данным работы [110] многие лантаноиды образуют также соединения состава  $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}_2\text{F}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Для La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и Tb характерно образование тетрафторометаллата  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$ , который разлагается непосредственно до  $\text{LnF}_3$ ; в случае Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu образуются  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  или  $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}_2\text{F}_9$ , разлагающиеся при 250—270° до  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$ , а при 350° — до  $\text{LnF}_3$  [110, 111].

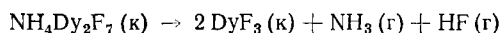
Давление и энтальпии разложения некоторых соединений Ln по данным [111] приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики разложения  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$

| Ln | T, К    | $\lg K_p = A - B/T$ |        | $\Delta H_T^0$ ,<br>ккал/моль |
|----|---------|---------------------|--------|-------------------------------|
|    |         | A                   | B      |                               |
| Pr | 478—516 | 18,556              | 9 980  | 45,6                          |
| Nd | 478—523 | 18,551              | 10 201 | 46,7                          |
| Sm | 500—528 | 17,070              | 9 780  | 44,7                          |
| Gd | 497—545 | 19,150              | 10 858 | 49,7                          |

Для реакции



при 584—614 К справедливо выражение:

$$\lg K_p = 32,003 - 20122/T$$

Ее энтальпия составляет 46,0 ккал/моль [111].

Термическое разложение  $\text{NH}_4\text{EuF}_4$  протекает при 258° с поглощением  $21,8 \pm 0,1$  ккал/моль [114]. Энтальпия процесса найдена в [114] методом дифференциальной сканирующей калориметрии и, по-видимому, занижена.

Соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}_2\text{F}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Er}$  обезвоживаются при 100°, а затем разлагаются до  $\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$  (в случае Sm, Eu;

при 200—215°) или до  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$  (в случае La, Pr; при 170—185°). У соли La обезвоживание и отщепление  $\text{NH}_4\text{F}$  протекают одновременно [109]. Согласно работе [109], существуют также соединения вида  $(\text{NH}_4)_2\text{Ln}_3\text{F}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ , которые при 60—120° разлагаются до  $(\text{NH}_4)_2\text{Ln}_3\text{F}_{11}$ , затем до  $\text{NH}_4\text{Ln}_3\text{F}_{10}$  (Ho, при 204°) или до трифторидов (Dy, при 159°; Er, при 316°). По нашему мнению, в этих данных много противоречивого. Непонятно, например, почему из  $(\text{NH}_4)_3\text{Dy}_2\text{F}_7$  трифторид образуется при температурах выше 350°, а из  $\text{NH}_4\text{Dy}_3\text{F}_{10}$  — уже при 159°.

По данным [113],  $(\text{NH}_4)_3\text{NdF}_6$  разлагается до  $\text{NH}_4\text{NdF}_4$  при 350—400° и до  $\text{NdF}_3$  при ~500°. Разложение  $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}_2\text{F}_9$  при 430° в вакууме приводит к последовательному образованию  $\text{NH}_4\text{CeF}_4$  и  $\text{CeF}_3$  [115]. По данным работы [116], температура разложения  $\text{NH}_4\text{CeF}_4$  до  $\text{CeF}_3$  составляет 400—450°.

*Церий* выделяется среди лантаноидов способностью образовывать соединения Ce(IV). Известны  $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{CeF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{CeF}_5$ , а также  $(\text{NH}_4)_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$  [117—119]. Разложение наиболее сложных соединений начинается при 108° и заканчивается при 430° образованием  $\text{CeF}_3$ . Авторы [118] отмечают возможность образования при 300° безводного  $\text{CeF}_4$ .

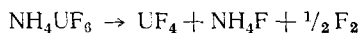
Близкими к Ce(IV) свойствами обладают четырехвалентные *актиноиды*: Th, Pa, U, Np, Pu и Am. Для каждого из этих элементов наиболее сложными фторометаллатами аммония являются  $(\text{NH}_4)_4\text{AnF}_8$  (где An — актиноид), которые последовательно разлагаются до  $(\text{NH}_4)_2\text{AnF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{Th}_2\text{F}_9$ ,  $\text{NH}_4\text{Th}_2\text{F}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [125], а также  $7\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{ThF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [126].

В случае *тория* состав продуктов разложения  $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8$  может быть несколько иным. Описаны  $(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_7$  [124],  $(\text{NH}_4)_2\text{ThF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{Th}_2\text{F}_9$ ,  $\text{NH}_4\text{Th}_2\text{F}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [125], а также  $7\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{ThF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [126].

*Уран* образует фторометаллаты рядов  $\text{UF}_6 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{UF}_5 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{UF}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ . Кроме того, известны оксофтороуранаты(VI), или фтороуранилаты аммония.

Получен лишь один фтороуранат(VI) аммония —  $\text{NH}_4\text{UF}_7$  [124—126]. Его термическое разложение по [127] протекает в три стадии — экзотермического восстановления U(VI) до U(V) при 100—130°, разложения  $\text{NH}_4\text{F}$  при 200—320° и восстановления до  $\text{UF}_4$  при 350—450°. На первой стадии образуется  $\text{NH}_4\text{UF}_6$  [128].

В системе  $\text{UF}_5$ — $\text{NH}_4\text{F}$  существуют  $(\text{NH}_4)_3\text{UF}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{UF}_7$  и  $\text{NH}_4\text{UF}_6$  [128, 129]. Последнее соединение, по мнению авторов [130], устойчиво в вакууме при 150°, хотя данные работ [131, 132] свидетельствуют об интенсивном экзотермическом разложении. Механизм разложения авторами [131] описан уравнением



которое, по нашему мнению, нельзя считать строго доказанным из-за несовместимости фтора и  $\text{NH}_4\text{F}$  (см. гл. IV).

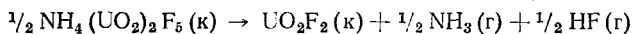
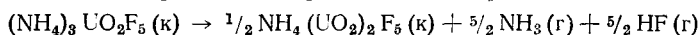
Наиболее изучены соединения U(IV). Исследование систем  $\text{UF}_4$ — $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{UF}_4$ — $\text{NH}_4\text{F}$ — $\text{H}_2\text{O}$  [121, 133, 134] позволило охарактеризовать  $(\text{NH}_4)_4\text{UF}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{UF}_7$ ,  $7\text{NH}_4\text{F} \cdot 6\text{UF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{UF}_5$  и  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{UF}_4$ . Предположения авторов работы [135] о существовании безводных  $(\text{NH}_4)_3\text{UF}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{U}_2\text{F}_9$ ,  $\text{NH}_4\text{U}_4\text{F}_{17}$  и  $\text{NH}_4\text{U}_6\text{F}_{25}$  нельзя считать достаточно обоснованными.

Октафтороуранат(IV) устойчив на воздухе до ~100° [121], гексафтороуранат(IV) — до 225—250°, пентафтороуранат — до 350°, а  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{UF}_4$  — до 450° [136]. В вакууме  $(\text{NH}_4)_2\text{UF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{UF}_5$  и  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{UF}_4$  разлагаются при 180, 290 и 400° [121]. Данные [137] об образовании  $\text{HUF}_5$  из  $\text{NH}_4\text{UF}_6$  при 320—360° не получили подтверждения.

Энтальпии образования  $(\text{NH}_4)_4\text{UF}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{UF}_7$ ,  $7\text{NH}_4\text{F} \cdot 6\text{UF}_4$  и  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{UF}_4$  составляют  $-941 \pm 4$ ,  $-413 \pm 20$  и  $-1510 \pm 10$  ккал/моль. Данные [138] пересчитаны с учетом наиболее достоверной величины стандартной энтальпии образования  $\text{UF}_4$  [107].

Приведенные в работе [119] оценочные значения изменения энергии Гиббса при образовании соединений неточны. По более надежным данным [139] для реакций образования  $(\text{NH}_4)_4\text{UF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{UF}_6$  и  $7\text{NH}_4\text{F} \cdot 6\text{UF}_4$  из простых кристаллических фторидов значения изменения энергии Гиббса равны соответственно  $-23,5$ ;  $-20,9$  и  $-97,1$  ккал/моль.

В системах  $\text{UO}_2\text{F}_2\text{--NH}_4\text{F--H}_2\text{O}$  [140, 141] и  $\text{UO}_3\text{--NH}_4\text{F--H}_2\text{O}$  [142, 143] наиболее устойчивым комплексным соединением является  $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ . Его термическое разложение протекает в две стадии



а давление разложения описывается уравнениями [144]:

$$\lg p, [\text{атм}] = 8,01 - 4468/T \quad (516 \leq T \leq 558 \text{ К})$$

$$\lg p, [\text{атм}] = 6,927 - 4878/T \quad (647 \leq T \leq 703 \text{ К})$$

Средние энтальпии разложения составляют  $102 \pm 3$  и  $22 \pm 2$  ккал/моль.

Найденные по тензиметрическим данным [144] энтальпии образования  $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$  и  $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_6$  составляют  $-749,4$  и  $-918,0$  ккал/моль и совпадают с калориметрическими ( $-748,9 \pm 2,2$  и  $-921,5 \pm 2,8$  ккал/моль по [107, 145];  $-753$  и  $-919$  ккал/моль по [138]). Следует отметить, что приведенные выше значения энтальпий образования фтороуранилатов несколько уточнены нами с учетом данных работы [107] для  $\text{UO}_2\text{F}_2$ .

В строго определенных условиях фтороуранилаты аммония, по-видимому, способны возгоняться, что положено в основу способа извлечения урана из руды [146]. По известным в настоящее время термическим характеристикам солей и  $\text{UO}_2\text{F}_2$  [147] определить эти условия невозможно.

Гидрат  $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  плавится при  $64,5^\circ$  с разложением до тригидрата, а последний плавится при  $98,7^\circ$  с разложением до безводной соли [141]. Измерены энтальпии образования гидратов [148].

Данные работы [149] об образовании  $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{F}_3$  не получили экспериментального подтверждения в других работах и ненадежны; наличие экзотермического эффекта при разложении чистого  $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$  [150], по нашему мнению, мало вероятно.

Для *нептуния* описаны фторометаллаты со степенью окисления металла, равной  $+4$  [122], хотя возможно существование соединений нептуния(V). Термическое разложение  $(\text{NH}_4)_4\text{NpF}_6$  начинается при температуре  $\sim 120^\circ$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{NpF}_6$  — при  $220^\circ$ ,  $7\text{NH}_4\text{F} \cdot 6\text{NpF}_4$  — при  $280^\circ$ ,  $\text{NH}_4\text{NpF}_5$  — при  $300^\circ$ . Наиболее устойчив (до  $\sim 600\text{--}650^\circ$ )  $\text{NH}_4\text{Np}_3\text{F}_{13}$ , разложение которого протекает до тетрафторида.

Фториды *плутония* близки по свойствам к фторидам урана. Термическое разложение октафтороплутоната(IV) аммония на воздухе приводит к образованию при  $160^\circ$  гексафтороплутоната, а при  $210^\circ$  — соединения  $7\text{NH}_4\text{F} \cdot 6\text{PuF}_4$ ; последнее в кислороде при  $220^\circ$  переходит в  $\text{NH}_4\text{PuF}_5$ , в вакууме при  $290^\circ$  — в  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{PuF}_4$ , а в вакууме при  $330^\circ$  — в  $\text{PuF}_4$  [121]. Образование  $\text{PuF}_4$  при разложении фтороплутонатов(IV) аммония подтверждено авторами работ [151, 152]; они же обнаружили гидрат  $\text{NH}_4\text{PuF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . С другой стороны, имеются данные [119, 153], что разложение заканчивается образованием трифторида плутония. По-видимому,  $\text{PuF}_4$  способен восстанавливаться аммиаком, а состав конечного продукта зависит от условий термического разложения.

Термическое разложение фторокюратов(IV) аммония, судя по данным [154], также приводит к выделению трифторида.

Следует отметить, что переходные элементы IV группы в состоянии окисления  $+4$  не образуют такого многообразия фторометаллатов, как актиноиды.

Для *титана*(IV) известны соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  [155, 156],  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  [157] и  $\text{NH}_4\text{TiF}_5$  [158], из которых первые два были описаны в середине прошлого века Мариньяком. Их разложение в инертной среде сопровождается переходом титана в газовую фазу (по гравиграм-



Характеристики разложения солей Zr и Hf [172]

ТАБЛИЦА 2

| Реакция                | T, К    | $\lg K_D = A - B/T$ |        | $\Delta H_T^0$ , ккал/моль |
|------------------------|---------|---------------------|--------|----------------------------|
|                        |         | A                   | B      |                            |
| 3:1 → 2:1              | 525—567 | 13,79               | 8 330  | 38,4                       |
| 2:1 → 1:1              | 578—625 | 12,72               | 8 500  | 38,8                       |
| 1:1 → ZrF <sub>4</sub> | 640—687 | 14,42               | 10 500 | 48,1                       |
| 3:1 → 2:1              | 518—565 | 16,28               | 8 710  | 44,4                       |
| 2:1 → 1:1              | 578—625 | 14,60               | 9 750  | 44,6                       |
| 1:1 → HfF <sub>4</sub> | 630—688 | 18,85               | 11 270 | 51,5                       |

Примечание. 3:1, 2:1 и 1:1 заменяют соответственно формулы  $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{MF}_6$ , где M — Zr или Hf.

ме [85, с. 61] — на 75%, по [157] — на 85%, по [158] — более чем на 95%, по [159] — на 100%). Различия в полученных значениях связаны с неодинаковой влажностью окружающих образец газов и склонностью фторотитанатов к гидролизу [160—162]. Гептафторотитанат аммония медленно разлагается при температурах выше 150°, гексафторотитанат — выше 250°, а пентафторотитанат — выше 280°.

Энтальпия образования  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  из простых кристаллических фторидов при 25° составляет  $-30,0 \pm 1,0$  ккал/моль [163], а из простых веществ (с учетом данных [164] для  $\text{TiF}_4$ ) она равна  $-645,8 \pm 2,6$  ккал/моль.

Существуют оксофторотитанат состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4$  [158], пероксофторотитанат  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$  [163, 166], а также фторотитанат(III) аммония  $\text{NH}_4\text{TiF}_4$ . Последний при 600° в токе Ag или  $\text{H}_2$  разлагается до нелетучего трифторида титана [167].

Цирконий(IV) и гафний(IV) образуют  $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{MF}_6$ , термическое разложение которых подробно изучено [157, 168—173]. На кривых ДТА для  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  наблюдаются эндотермические эффекты с минимумами при 315, 365 и 435°, а для  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  — при 300, 360 и 430°. Каждый из минимумов отвечает отщеплению 1 моля фторида аммония. Равновесные значения давления и энтальпии разложения соединений циркония и гафния приведены в табл. 2.

Найденные из этих значений энтальпии последовательного присоединения кристаллического  $\text{NH}_4\text{F}$  к кристаллическому  $\text{ZrF}_4$  составляют  $-12,9$ ;  $-3,6$  и  $3,0$  ккал/моль, что неплохо согласуется с калориметрическими величинами ( $-13,5$ ;  $-5,4$  и  $-0,9$  ккал/моль) [174]. Отсюда стандартные энтальпии образования  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$  составляют соответственно  $-809,2 \pm 0,7$ ;  $-697,5 \pm 0,7$  и  $-581,2 \pm 0,7$  ккал/моль. Значения энергии Гиббса равны соответственно  $-703,6$ ;  $-619,0$  и  $-529,9$  ккал/моль (в [164] каждое из них ниже по абсолютной величине на  $\sim 5$  ккал/моль).

Для гафния средние энтальпии последовательного присоединения  $\text{NH}_4\text{F}$  к тетрафториду равны  $-16,8$ ;  $-9,4$  и  $-8,6$  ккал/моль [172], а энтальпии образования  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{HfF}_5$  — соответственно  $-829,2$ ;  $-709,6$  и  $-589,2$  ккал/моль.

Энтальпия фазового перехода  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , наблюдаемого при 138° С, составляет 1,7 ккал/моль [174, 175], энтальпии переходов  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  при 140 и 240° С равны  $-1,39$  и  $1,18$  ккал/моль [175]. Наличие переходов влияет на кинетику термического разложения [173]. Известен гидрат  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , стандартная энтальпия образования которого равна  $-651,97 \pm 0,6$  ккал/моль [176].

Переходные элементы V группы имеют три характерные степени окисления: +5, +4 и +3, поэтому для них в принципе могут существовать соединения рядов  $\text{MF}_5 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{MOF}_3 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{MO}_2\text{F} \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{MF}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{MOF}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{MF}_3 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ .

Ванадий образует соединения всех рядов, кроме  $\text{VF}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ . Гексафторованадат(V) аммония очень гигроскопичен и, по-видимому, терми-

чески неустойчив [177]. Весьма неустойчив диоксотетрафторованадат аммония, который разлагается уже при 50–60°. При его нагревании до 140° выделен  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}_2\text{F}_3$ , до 160° —  $(\text{NH}_4)_3\text{V}_2\text{O}_4\text{F}_5$  и до 180° —  $\text{NH}_4\text{VO}_2\text{F}_2$  [178]. Разложение последнего начинается уже при 150° [179] и протекает с образованием сначала неидентифицированного оксофторованадата, а при 360° — оксофторида со степенью окисления ванадия ниже +5 [178] (разложение на воздухе заканчивается образованием продукта, не содержащего фтора [180]).

По данным [85], оксофторованадат(IV)  $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_3$  разлагается с образованием при 250–300, 320–360 и 390–430° последовательно  $(\text{NH}_4)_2\text{VOF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{VOF}_3$  и  $\text{VOF}_2$ . Известно соединение  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_6\text{F}$  [181], термическое разложение  $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$  начинается при 250°, протекает через стадии образования  $(\text{NH}_4)_2\text{VF}_5$ ,  $\text{VF}_3 \cdot 0,3\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{VF}_3$ , содержащего 0,1–1,5%  $\text{NH}_4^+$ , и заканчивается при 650–700° образованием трифторида [182].

Для *ниобия* известны только оксофторониобаты(V) аммония. Термическое разложение  $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$  протекает с последовательным образованием при 255, 320 и 420°  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{NbOF}_4$  и  $\text{NbO}_2\text{F}$  [183]. Авторы [183] постулировали также образование при разложении  $\text{NH}_4\text{NbOF}_4$  оксофторида  $\text{NbOF}_3$ , который разлагается далее до  $\text{NbO}_2\text{F}$  и  $\text{NbF}_5$ .

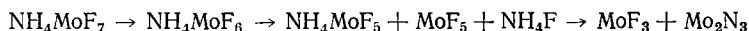
Наиболее сложное фтораммониевое соединение *тантала* —  $(\text{NH}_4)_3\text{TaF}_8$  неустойчиво уже при 100° [184]. Более устойчивый  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  разлагается при 310 и 390° с образованием  $\text{NH}_4\text{TaF}_6$ , затем смеси  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$  [184]. Наличие паров влаги приводит к гидролизу до  $\text{TaO}_2\text{F}$  и снижению количества перешедшего в пары тантала. Энтальпия образования  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  из кристаллических фторидов и из простых веществ при 298,15 К равна соответственно  $-31,4$  ккал/моль и  $-708,1 \pm 0,4$  ккал/моль [185].

Схема термического разложения  $(\text{NH}_4)_3\text{TaOF}_6$ , по данным [183], аналогична описанной выше для *ниобия*, с той лишь разницей, что отдельные стадии протекают при 175, 290 и 465°. В интервале температур от 320 до 465° авторы [183] предположили существование кристаллического  $\text{TaOF}_3$ , что (с учетом безуспешных попыток других авторов выделить это соединение) мало вероятно. Прокаливание влажного  $\text{NH}_4\text{TaOF}_4$  на воздухе при 1000° приводит к образованию главным образом  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [186]. Авторы работы [183] выделили также оксофторониобаты и оксофторотанталы более сложного состава.

*Хром* образует  $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$  [187, 188],  $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [189, 190] и  $\text{NH}_4\text{CrF}_4$  [191]. Известны также аммиакаты трифторида хрома [192].

Для *молибдена* известны соединения  $\text{NH}_4\text{MoF}_7$  [124, 193, 194],  $\text{NH}_4\text{Mo}_2\text{F}_{13}$  [194],  $\text{NH}_4\text{MoF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{MoF}_5$ ,  $(\text{NH}_4\text{HF}_2)_2\text{MoF}_5$  [196],  $\text{NH}_4\text{MoOF}_5$  [194],  $6\text{NH}_4\text{F} \cdot 7\text{MoOF}_4$  [195],  $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_2\text{F}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{MoO}_2\text{F}_3$  [196–199],  $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{F}_2$  [200–201]. Свойства многих соединений обобщены в монографии [202].

Разложение  $\text{NH}_4\text{MoF}_7$  протекает при 70,145 и 380° по схеме [203]:



Соединение  $6\text{NH}_4\text{F} \cdot 7\text{MoOF}_4$  (как, вероятно, и  $\text{NH}_4\text{MoOF}_5$ ) устойчиво до 190°, хотя наиболее интенсивный эндотермический эффект на кривой ДТА наблюдается при 420° [195]; продукты его разложения не идентифицированы. Соль  $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_2\text{F}_5$  неустойчива и разлагается уже при 90–115° с образованием  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ; последний при 210–230° переходит в  $\text{NH}_4\text{MoO}_2\text{F}_3$  [196], а при температурах выше 270–300° — в нелетучий оксифторид молибдена, содержащий 64,2% Mo; 10,9% F и 2,0% N [204].

Данные по термическому разложению  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{F}_2$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$  свидетельствуют об их высокой термической устойчивости: первое соединение разлагается при 375, а второе при 300° [202].

В случае *вольфрама* число известных фторометаллатов аммония меньше, чем для молибдена. Охарактеризованы  $\text{NH}_4\text{WF}_7$  [124],  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{W}_2\text{O}_4\text{F}_7$  [197, 198],  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_3\text{F}_2$ ,  $9\text{NH}_4\text{F} \cdot 5\text{WO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}$  [205].

Термическое разложение  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5$  протекает при 240, 285 и 330° с последовательным образованием  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{W}_2\text{O}_4\text{F}_7$  и  $\text{NH}_4\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_7$ . Последнее соединение при 380° разлагается до оксифторида, которому сначала приписывали состав  $\text{WOF}_2$  [197, 198], затем  $\text{W}_2\text{O}_4\text{F} \cdot n(\text{N}_m\text{OF})$  [204, 206]. Более вероятно, что он представляет собой оксифторидную бронзу  $\text{AW}_2\text{O}_4\text{F}$ , в которой роль внедренных катионов А играют  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_2\text{F}^+$  [207].

Известны пероксофторомолибдаты(VI) и пероксофторовольфраматы(VI) аммония [208, 209].

*Марганец* образует фториды  $(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$  [210–212], а также  $\text{NH}_4\text{MnF}_3$  [100]. Нагревание  $(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$  протекает с эндотермическими тепловыми эффектами при 92, 115 и 203°. Последний из них связан с разложением до  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$ , который в свою очередь разлагается при 240–285 и 305–320° до  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$  и  $\text{MnF}_2$ . Разложение  $\text{NH}_4\text{MnF}_3$  протекает при 310° с поглощением  $38,5 \pm 0,5$  ккал/моль [100].

*Технеций и рений* образуют соединения состава  $(\text{NH}_4)_2\text{MF}_6$ , которые разлагаются в инертной среде или в вакууме при 300° [213]. Образование нитридофторидов при разложении, постулированное в [213], опровергают авторы работы [214].

Устойчивые соединения железа характерны для двух его степеней окисления: +3 и +2. Термическое разложение  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  протекает с образованием при 280°  $\text{NH}_4\text{FeF}_6$ , а при 410° — трифторида железа [69]. Кроме того, отмечено появление фаз состава  $(\text{NH}_4)_x\text{FeF}_{3+x}$ , где  $x=0,7$ –0,8 и 0,1–0,2. Стандартная теплоемкость  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  равна  $70,5 \pm 1,7$  ккал/моль·К [215].

Состав гексафтороферата(III) аммония, выделенного из водных растворов, не отвечает традиционно принятой формуле. По [216], это соединение состава  $(\text{NH}_4)_{2,6}\text{FeF}_{5,6} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ . Термические свойства  $\text{NH}_4\text{FeF}_3$  [217, 318] не изучены. Возможно существование  $\text{NH}_4\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ .

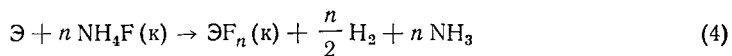
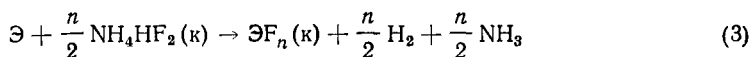
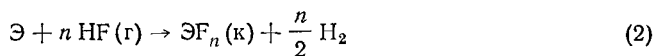
При разложении  $(\text{NH}_4)_2\text{CoF}_4$  наблюдается эндотермический эффект при 260° [219]. Образующийся  $\text{NH}_4\text{CoF}_3$  разлагается при 290 [100], 310 [192] или 335° [219] до  $\text{CoF}_2$ . Энтальпия разложения  $\text{NH}_4\text{CoF}_3$  равна  $30,4 \pm 0,5$  ккал/моль [100].

Для *никеля* известны соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$  [219, 220] и  $\text{NH}_4\text{NiF}_3$ . Температура разложения первого из них равна 270° [219], второго 290 [100] или 370° [219]. Энтальпия разложения  $\text{NH}_4\text{NiF}_3$  равна  $35,0 \pm 0,5$  ккал/моль [100].

#### IV. РЕАКЦИИ ФТОРИДОВ АММОНИЯ

##### 1. Реакции с элементами

Реакции со многими элементами могут быть описаны следующими уравнениями:



Как видно из табл. 3, каждая из рассматриваемых реакций вероятна для щелочных и щелочноземельных металлов, а также бериллия.

В случае образования не простых фторидов, а фторометаллатов, например фторобериллатов аммония, значения  $\Delta G^0$  реакций по абсолютной величине превышают характерные для реакций (2)–(4). Наиболее от-

Изменение энергии Гиббса ( $-\Delta G^0$ , ккал/моль) для реакций (2)–(4) с участием переходных элементов I и II групп (при 298 К) [23, 55]

| Реакция | Li   | Na   | K    | Rb   | Cs   | Be    | Mg    | Ca    | Sr    | Ba    |
|---------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (2)     | 75,4 | 65,0 | 65,3 | 59,8 | 60,3 | 103,5 | 125,4 | 149,9 | 146,8 | 141,9 |
| (3)     | 65,2 | 58,8 | 53,3 | 49,6 | 50,1 | 83,1  | 105,0 | 129,5 | 126,4 | 121,5 |
| (4)     | 61,3 | 50,9 | 49,4 | 45,7 | 46,2 | 75,3  | 97,2  | 121,7 | 118,6 | 109,8 |

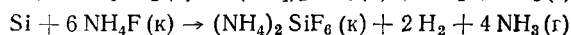
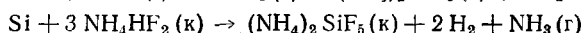
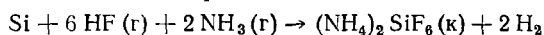
рицательные значения свойственны в случае взаимодействия смеси газообразных  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ .

Результаты расчетов, приведенные в табл. 3, подтверждаются экспериментальными данными. Металлический бериллий хорошо растворим в водных растворах  $\text{NH}_4\text{F}$ , причем скорость растворения при 50 и 97° составляет 0,6 и 2,4 мг/см<sup>2</sup>·мин [221]. Растворы  $\text{NH}_4\text{F}$  могут применяться для снятия бериллиевых оболочек тепловыделяющих элементов и для селективного растворения бериллия из сплава  $\text{UBe}_{13}$  [222].

По мере увеличения номера группы вероятность протекания реакций (2)–(4) для переходных элементов снижается (табл. 4).

Очевидно, что углерод должен быть инертным по отношению ко всем рассмотренным реагентам; фосфор, вероятно, устойчив к действию фторидов аммония; мышьяк и элементы VI группы также должны быть инертными.

Алюминий и кремний выделяются высокими отрицательными значениями энергии Гиббса. Реакции образования гекса- и тетрафтороалюмината аммония из смеси газообразных  $\text{HF}$  и  $\text{NH}_3$ , кристаллических  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  сильно экзотермичны. Это же относится и к реакциям



энтальпии которых при 298 К составляют — 232, —81 и —22 ккал/моль, а энергии Гиббса равны —168,0; —106,0 и —83,2 ккал/моль [23, 37, 81, 83]. С учетом этого факта понятно, почему авторы [223] наблюдали экзотермические реакции  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с алюминием и кремнием (соответственно при 120 и 80°). Поскольку алюминий кинетически относительно устойчив по отношению к безводному  $\text{HF}$  [224], можно предположить, что  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  растворяет образующуюся на поверхности металла пленку фторида. Видимо, именно из-за этих свойств составы, содержащие  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , рекомендованы для очистки и химической полировки алюминия и его сплавов [225–227].

Из переходных элементов VI и VII групп с содержащимся во фторидах аммония аммиаком реагируют кислород и фтор. Эти реакции используются для выделения фтористого водорода [228, 229] или трифторида азота [230].

В случае переходных металлов закономерности изменения вероятности фторирования несколько иные. Как видно из табл. 5, реакции (2)–(4) наиболее вероятны для элементов центральной части периодической системы — III, IV и V групп. По отношению к  $\text{HF}$  и фторидам аммония должны быть устойчивы медь, серебро и золото, ртуть, молибден, вольфрам; металлы VII группы и платиновые металлы. При образовании дифторидов Fe, Co и Ni величина  $\Delta G^0$  реакции (2) составляет соответственно —17,2; —17,8 и —15,3 ккал/моль, а реакции (4) — соответственно +11,0; +10,4 и +12,9 ккал/моль [23, 164].

Реакции некоторых переходных металлов могут остановиться на стадии образования низших фторидов. Это свойственно, например, титану, который лишь при длительном контактировании с газообразным  $\text{HF}$  и в отсутствие окислителей и влаги образует трифторид [224, 231].

ТАБЛИЦА 4

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , ккал/моль) для реакций (2)—(4) с участием непереходных элементов III—VI групп (при 298 К)

| Реакция | B     | Al     | In    | C     | Si     | Ge    | P     | As    | S     | Se    | Te    |
|---------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (2)     | —71,9 | —146,2 | —34,1 | 48,9  | —114,9 | —13,6 | —36,1 | 46,3  | 128,1 | 148,9 | 99,8  |
| (3)     | —41,3 | —115,6 | —3,5  | 89,7  | —73,8  | 27,2  | 14,9  | 97,3  | 189,3 | 201,1 | 161,0 |
| (4)     | —29,6 | —103,9 | 8,2   | 105,3 | —58,2  | 42,8  | 34,4  | 116,8 | 212,7 | 233,5 | 184,4 |

Примечание. Расчет вели по высшим фторидам, которые во всех случаях, кроме Al и In, находились в газообразном состоянии; использовали данные работ [23, 37, 83, 64].

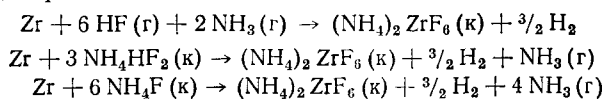
ТАБЛИЦА 5

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , ккал/моль) для реакций (2)—(4) с участием переходных элементов (при 298 К)

| Реакция | Cu <sup>I</sup> | Ag <sup>I</sup> | Zn    | Cd    | Hg | Sc   | Y    | La   | Ti     | Zr     | Hf     | V    | Nb    | Ta   | Mo    | W    |
|---------|-----------------|-----------------|-------|-------|----|------|------|------|--------|--------|--------|------|-------|------|-------|------|
| (2)     | 9               | 20,4            | —39,9 | —24,6 | 42 | —179 | —197 | —199 | —111,4 | —171,4 | —176,2 | —2,9 | —79,5 | —101 | 39,8  | 1,0  |
| (3)     | 19              | 30,6            | —19,5 | —4,2  | 62 | —148 | —166 | —168 | —70,6  | —130,6 | —135,4 | 48,1 | —28,5 | —50  | 101,0 | 62,2 |
| (4)     | 23              | 34,5            | —11,7 | 3,6   | 70 | —137 | —155 | —157 | —55,0  | —115,0 | —119,8 | 67,6 | —9,0  | —31  | 124,4 | 85,6 |

Примечание. Расчет вели по высшим фторидам; фториды V, Mo и W считали жидкими; использовали данные работ [23, 107, 164].

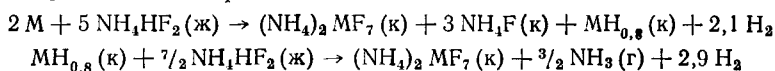
Вероятность фторирования увеличивается, если образуются фторометаллаты. Для реакций



стандартные значения  $\Delta G^\circ$  по абсолютной величине больше приведенных в табл. 5 и составляют (по [164] с учетом оговоренных в гл. III настоящего обзора поправок) —518, —230 и —135 ккал/моль. Поэтому лишь для меди, ртути, ванадия, молибдена и вольфрама маловероятно взаимодействие со фторидами аммония до фторометаллатов. Остальные переходные металлы II—V групп (включая скандий, иттрий, лантан, лантаноиды и актиноиды) способны в отсутствие кинетических затруднений легко взаимодействовать при обычных условиях с фторидами аммония и превращаться во фторометаллаты.

Действительно,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  используется для травления циркония и его сплавов [232], а водные растворы  $\text{NH}_4\text{F}$  могут применяться для растворения титана, циркония и гафния [233].

В реакции с жидким  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , растворяясь в нем, вступают ниобий и тантал [16]. Энтальпии реакций



для ниобия близки к —49 и —24 ккал/моль, для тантала к —64 и —54 ккал/моль [16]. Ниобий и тантал образуют пентафториды при взаимодействии с газообразным фтористым водородом [234, 235], поэтому вполне вероятны их реакции с «парообразными» фторидами аммония.

## 2. Реакции с другими простыми фторидами

Многие фторометаллаты аммония могут быть получены непосредственным взаимодействием простых фторидов. Так, при 80—130° к  $\text{NH}_4\text{F}$  присоединяются  $\text{UF}_4$  и  $\text{PuF}_4$  [121], при 80—85° —  $\text{UF}_5$  [128, 130], при 80° —  $\text{TiOF}_2$  [158], при комнатной температуре —  $\text{UF}_6$  [125]. Из стехиометрических смесей простых фторидов получены  $\text{NH}_4\text{MgF}_3$  [58],  $\text{NH}_4\text{CdF}_3$  [102],  $\text{NH}_4\text{MnF}_3$  [211],  $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$  [220],  $\text{NH}_4\text{CoF}_3$  [236], фтороиндаты аммония [78]. Более насыщенные по  $\text{NH}_4\text{F}$  соединения можно получать взаимодействием менее насыщенных соединений с  $\text{NH}_4\text{F}$ . Так, нагреванием эквимольных смесей  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  с  $\text{NH}_4\text{F}$  при 90—95° получены гептафторометаллаты [81, 158].

Однако твердофазные синтезы с  $\text{NH}_4\text{F}$ , как правило, длительные (требуют для завершения от нескольких часов до нескольких суток) и во избежание потерь  $\text{NH}_3$  и частично  $\text{HF}$  должны проводиться в замкнутых сосудах. Для ускорения процессов смесь порошков реагентов можно пресовать или нагревать под давлением [236] (жидкий  $\text{NH}_4\text{F}$  — ионный проводник [237]), но лучше применять растворители.

Наиболее широко применяемым растворителем является вода. Изучена равновесная растворимость в системах фторид металла (фторометаллат) —  $\text{NH}_4\text{F}$ — $\text{H}_2\text{O}$  с участием таких веществ, как  $\text{BeF}_2$  [238, 239],  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  [60],  $\text{AlF}_3$  [240],  $\text{GaF}_3$  [74, 241],  $\text{InF}_3$  [76],  $\text{TlF}$  [242, 243],  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [244],  $\text{SnF}_2$  [87],  $\text{CuF}_2$  [245],  $\text{CdF}_2$  [246],  $\text{CeF}_4$  [117],  $\text{UF}_4$  [133, 134],  $\text{UO}_2\text{F}_2$  [140—142],  $\text{CoF}_2$  [245],  $\text{NiF}_2$  [245]. Изучена система  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ — $\text{NH}_4\text{HF}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  [60].

В качестве растворителей использовались также безводные  $\text{HF}$  [194, 247],  $\text{ClF}_3$  [124], метанол [99], полимеризованный трифторэтилен [248] и др. Однако  $\text{HF}$  разлагает многие фторометаллаты,  $\text{ClF}_3$  при незначительном нагревании реагирует с  $\text{NH}_4\text{F}$  (иногда со взрывом), а растворимость  $\text{NH}_4\text{F}$  в органических веществах невелика (автор [125] использовал поэтому суспензию  $\text{NH}_4\text{F}$  в трихлорэтилене).

Как видно из табл. 6, в которой приведены энтальпии реакций образования фторометаллатов, максимальные значения —  $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$  характерны

## Энтальпии образования фторометаллатов (при 298 К)

| Вещество                           | $-\Delta H_{\text{обр}}^0$ , ккал/моль |      | Вещество                                  | $-\Delta H_{\text{обр}}^0$ , ккал/моль |       |
|------------------------------------|--|------|---|--|-------|
|                                    | I                                      | II   |   | I                                      | II    |
| $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$      | 8,6                                    | 78,6 | $(\text{NH}_4)_2\text{UF}_6$              | 39                                     | 109   |
| $\text{NH}_4\text{BF}_4$           | —1                                     | 33,9 | $7\text{NH}_4\text{F} \cdot 6\text{UF}_4$ | 525                                    | 770   |
| $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$      | 38                                     | 143  | $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{UF}_4$  | 9,4                                    | 44    |
| $\text{NH}_4\text{AlF}_4$          | 25                                     | 60   | $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$    | 17,7                                   | 122,7 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$      | 35                                     | 105  | $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$    | 13,1                                   | 48    |
| $\text{NH}_4\text{CuF}_3$          | —1                                     | 34   | $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$             | 31                                     | 101   |
| $\text{NH}_4\text{ZnF}_3$          | —1                                     | 34   | $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$             | 19,8                                   | 125   |
| $\text{NH}_4\text{CdF}_3$          | —2                                     | 33   | $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$             | 18,9                                   | 89    |
| $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$      | 13                                     | 117  | $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$                 | 13,5                                   | 48,5  |
| $\text{NH}_4\text{ScF}_4$          | 12                                     | 47   | $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$             | 36                                     | 141   |
| $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$  | 6                                      | 41,2 | $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$             | 26                                     | 96    |
| $\text{NH}_4\text{PrF}_4$          | 10,6                                   | 45,6 | $\text{NH}_4\text{HfF}_5$                 | 17                                     | 51    |
| $\text{NH}_4\text{NdF}_4$          | 11,7                                   | 46,7 | $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$             | 31,4                                   | 101   |
| $\text{NH}_4\text{SmF}_4$          | 9,7                                    | 44,7 | $\text{NH}_4\text{MnF}_3$                 | 4                                      | 39    |
| $\text{NH}_4\text{GdF}_4$          | 14,7                                   | 49,7 | $\text{NH}_4\text{CoF}_3$                 | —5                                     | 30    |
| $\text{NH}_4\text{Dy}_2\text{F}_7$ | 11                                     | 46,0 | $\text{NH}_4\text{NiF}_3$                 | 0                                      | 35    |
| $\text{NH}_4)_4\text{UF}_8$        | 40                                     | 180  |   |  |       |

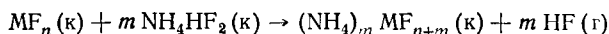
Примечание. I — из простых кристаллических фторидов, II — из  $\text{MF}_n$  (к),  $\text{HF}$  (г) и  $\text{NH}_3$  (г). Ссылки на литературу см. в гл. III.

для  $(\text{NH}_4)_4\text{UF}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{UF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Если же энтальпию отнести к 1 молю  $\text{NH}_4\text{F}$ , то по ее убыванию вещества располагаются в несколько иной ряд —  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{UF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{HfF}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и т. д., однако и здесь в числе энергетически наиболее прочных выступают соединения элементов III—V групп. Если сравнить энтальпии присоединения в рядах  $\text{MF} \cdot n\text{NH}_4\text{F} - \text{MF}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{F} - \text{MF}_3 \cdot n\text{NH}_4\text{F} - \text{MF}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{F} - \text{MF}_5 \cdot n\text{NH}_4\text{F} - \text{MF}_6 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ , где  $\text{M}$  — один и тот же металл в различных состояниях окисления или металлы одного ряда периодической системы, можно увидеть тенденцию сначала к увеличению, а затем к уменьшению энтальпии.

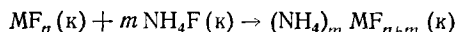
Фторометаллаты с максимальным числом координированных атомов фтора термически менее устойчивы и имеют меньшую энтальпию образования из простых фторидов (в расчете на 1 моль  $\text{NH}_4\text{F}$ ), чем соединения того же металла с меньшим числом присоединенных молекул  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Вступать во взаимодействие с простыми фторидами и образовывать фторометаллаты аммония способен также  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Из  $\text{NiF}_2$  получен  $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$  [249], а из дигидратов  $\text{NiF}_2$  и  $\text{CoF}_2$  получены  $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CoF}_4$  [219].

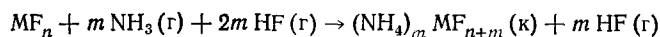
## Реакции



протекают с существенно меньшим (на величину  $15,4m$  ккал/моль) [23] выделением тепла, чем реакции



Различие в энергии Гиббса реакций  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  меньше и составляет  $8,8m$  ккал/моль. В то же время разницы в значениях  $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0$  реакций «парообразных»  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  не должно быть. Именно поэтому реакции



пар над  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

могут быть использованы для выделения фтористого водорода из  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Впервые такой прием был запатентован авторами [250]; он предусматривал использование тетрафторида кремния и проведение процесса при  $140^\circ$  с жидким или при  $200^\circ$  с «парообразным»  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Более широкий круг фторидов перечислен в патентах [251—253], где в частности, упо-

мянуты фториды меди, магния, кальция, цинка, алюминия, индия, тория, германия, олова, титана, циркония, ванадия, висмута, хрома, железа и никеля, а также не насыщенные по  $\text{NH}_4\text{F}$  фторометаллаты. Предпочтительный температурный интервал для проведения реакций — от 125 до 200°.

Существенно большее практическое значение имеют процессы получения фтористого водорода, основанные на образовании и термическом разложении гидрофторидов щелочных металлов. Обычно при нагревании водного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  и соли натрия выделяют  $\text{NaHF}_2$ , который отфильтровывают, сушат и прокаливают. Аммиак, маточный раствор и фторид натрия возвращают на ту или иную стадию процесса. Гидрофторид натрия может быть получен и при реакции безводных  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NaF}$ , которая начинается при 105° [254]. Разновидности способа описаны и запатентованы в работах [255—263]; он может быть реализован и с солями калия [275, 264—267].

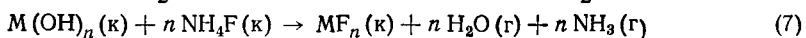
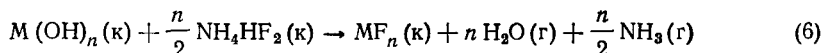
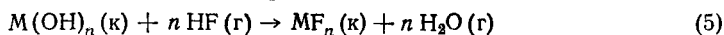
Гидрофторид аммония образует соединения и смешанные кристаллы с гидрофторидами щелочных металлов [268—270].

Реакцию газообразного  $\text{SiF}_4$  с раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  предложено использовать для получения  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [271] и для улавливания  $\text{SiF}_4$  из газовых потоков [4, 8, 272].

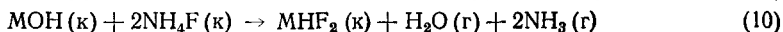
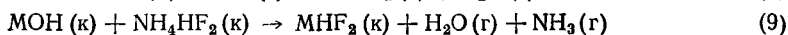
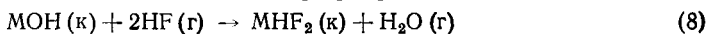
### 3. Реакции с оксидами и гидроксидами

Реакции с оксидами и гидроксидами, которые широко распространены в природе и являются продуктами многих технологических процессов, имеют большое практическое значение.

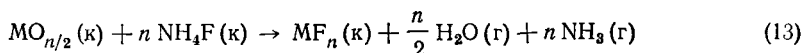
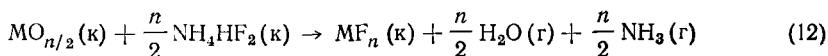
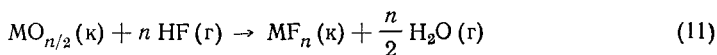
Для гидроксидов щелочных и щелочноземельных элементов (а также для  $\text{Be}$  и  $\text{Mg}$ ) интересны следующие процессы:



Конечными продуктами в случае гидроксидов щелочных металлов, как можно предположить, могут быть гидрофториды:



Из табл. 7 видно, что все рассмотренные процессы вероятны. Это же относится и ко многим процессам фторирования оксидов:



Из данных табл. 8 следует, что реакции оксидов всех непереходных элементов II группы вероятны. Высшие оксиды непереходных элементов III—V групп, кроме углерода, способны взаимодействовать с  $\text{HF}$ , образуя высшие фториды, однако с увеличением номера группы величины  $\Delta G^0$  реакций становятся более положительными, а реакции менее вероятными.

Во многих случаях фторирование характеризуется более высокими по абсолютной величине отрицательными или меньшими положительными значениями  $\Delta G^0$  из-за образования фторометаллатов. Так, по [83] реакция  $\alpha$ -кварца с кристаллическими  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  до образования  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  протекает с  $\Delta G^0 = -10,8$  и  $+12,3$  ккал/моль. Необходимо так-



ТАБЛИЦА 7

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , ккал/моль) для реакций (5)—(7) с участием непреходных элементов I и II групп и для реакций (8)—(10) с участием щелочных элементов (при 298 К)

| Реакция | Li    | Na    | K     | Be    | Mg    | Ca    | Sr    | Ba    |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (5)     | —24,4 | —28,1 | —27,2 | —18,3 | —35,5 | —43,4 | —48,5 | —46,1 |
| (6)     | —14,2 | —17,9 | —17,0 | 2,1   | —15,1 | —23,0 | —28,1 | —25,7 |
| (7)     | —10,3 | —14,0 | —13,1 | 9,9   | —7,3  | —15,2 | —20,3 | —14,9 |
| (8)     | —26,5 | —26,8 | —28,8 | —     | —     | —     | —     | —     |
| (9)     | —6,0  | —6,3  | —8,3  | —     | —     | —     | —     | —     |
| (10)    | 1,7   | 1,4   | —0,6  | —     | —     | —     | —     | —     |

Примечание. В расчете использовали данные работ [23, 55, 273].

ТАБЛИЦА 8

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , ккал/моль) для реакций (11)—(13) с участием непреходных элементов II—VI групп (при 298 К)

| Реакция | Be    | Mg    | Ca    | Sr    | Ba    | B     | Al     | C    | Si    | Ge   | P     | As   | S     |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|-------|------|-------|------|-------|
| (11)    | —19,7 | —44,1 | —59,1 | —69,5 | —71,5 | —11,1 | —138,9 | 33,8 | —19,2 | 1,8  | —13,5 | 1,3  | 40,9  |
| (12)    | 0,7   | —23,7 | —38,7 | —49,1 | —51,1 | 20,6  | —107,1 | 74,8 | 21,8  | 42,8 | 37,8  | 52,6 | 102,4 |
| (13)    | 8,5   | —15,9 | —30,9 | —41,3 | —40,3 | 31,2  | —96,6  | 90,2 | 37,2  | 58,2 | 57,0  | 71,8 | 125,5 |

Примечание. Расчет вели по высшим оксидам и фторидам; последние в случае В, С, Si, Ge, P, As и S были газообразными; использовали данные работ [23, 37, 64, 83, 274].

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , ккал/моль) для реакций (11)–(13) с участием переходных элементов (при 298 К)

| Реакция | Cu <sup>II</sup> | Ag <sup>I</sup> | Zn    | Cd    | Hg    | Sc    | Y     | La    |
|---------|------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (11)    | –9,7             | –9,5            | –17,9 | –24,4 | 1,0   | –43,9 | –62,0 | –77,3 |
| (12)    | 10,7             | 4,7             | 2,5   | –4,0  | 21,4  | –13,3 | –31,4 | –46,7 |
| (13)    | 18,5             | 8,6             | 10,3  | 3,8   | 29,3  | –1,6  | –19,7 | –35,0 |
|         | Ti               | Zr              | Hf    | V     | Nb    | Ta    | Mo    | W     |
| (11)    | 2,7              | –31,4           | –31,9 | 21,1  | –15,2 | –19,5 | 35,6  | 19,8  |
| (12)    | 43,5             | 9,4             | 9,1   | 72,1  | 35,8  | 31,5  | 96,8  | 81,0  |
| (13)    | 59,1             | 25,0            | 24,5  | 91,6  | 55,3  | 51,0  | 120,2 | 104,4 |

Примечание. Расчет вели по высшим оксидам и фторидам; последние в случае V, Mo и W были жидкими; использовали данные работ [23, 107].

же учитывать большую вероятность выделения не фторидов, а оксифторидов. Например,  $\Delta G^0$  реакций фторирования  $P_2O_5$  (к) и  $SO_3$  (г) до газобразных  $POF_3$  и  $SO_2F_2$  равны –18,5 и –29,5 ккал/моль [23, 37, 274].

Многие процессы хорошо изучены экспериментально. Так, установлено, что BeO и влажный  $Be(OH)_2$  реагируют с  $NH_4HF_2$  при нагревании до 50–100° [52, 80, 275]. Различные варианты фторирования оксидов щелочных и щелочноземельных металлов даны в работах [276–281].

Фторирование борной кислоты безводными фторидами аммония или их водным раствором приводит к образованию  $NH_4BF_4$  [61, 62, 65, 282–284], а при недостатке фторирующих реагентов и малом времени контактирования — к смеси  $(NH_4)_2BOF_3$ ,  $(NH_4)_3B_3O_3F_6$  и других оксо- и гидроксофтороборатов аммония [61, 62, 68, 285].

Авторы детального исследования [286] показали, что реакции  $Al(OH)_3$  и  $Al_2O_3$  с  $NH_4HF_2$  начинаются при 20–130°, протекают с большим выделением тепла и сопровождаются образованием  $(NH_4)_3AlF_6$ . Однако повышение температуры прокаливания глинозема от 500 до 1200° приводит к резкому снижению его активности: образец, полученный при 1200°, инертен по отношению к  $NH_4HF_2$ . Варианты проведения процесса описаны в работах [287–291].

Реакция в смеси  $SiO_2$  с  $NH_4HF_2$  начинается при температуре ~100° и протекает экзотермически с образованием  $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$  [80, 81]. Кварц относительно быстро растворяется в водных растворах  $NH_4HF_2$  [292]. Поэтому фториды аммония и их растворы рекомендовано применять для удаления оксидов с поверхности полупроводников [293], удаления кварца из флюоритовых концентратов [294–299]. Кремнезем растворим также в щелочных и нейтральных растворах  $NH_4F$  [300–301], причем скорость растворения при нагревании относительно велика [302]. При 150–400° растворы  $NH_4F$  могут быть использованы для гидротермального получения монокристаллов кварца и аметиста [303].

Взаимодействие  $P_2O_5$  с  $NH_4HF_2$  или  $NH_4F$  быстро идет при 135° с выделением большого количества тепла и образованием  $NH_4PO_2F_2$  или  $(NH_4)_2PO_3F$  [91, 304, 305]. Нагревание  $As_2O_3$  с концентрированным раствором  $NH_4HF_2$  в течение 1 ч приводит к образованию  $NH_4AsO_2$  [94].

Как видно из табл. 9, закономерности в изменении величины  $\Delta G^0$  реакций фторирования высших оксидов до фторидов в случае переходных элементов несколько иные, чем для непереходных. С увеличением номера группы вероятность фторирования сначала возрастает, достигая максимума у элементов III группы, а затем убывает. Правда, и здесь необходимо учитывать, что продуктами реакций в случае металлов V и VI групп могут быть оксифториды или оксифторометаллаты аммония, а это значительно меняет значения  $\Delta G^0$ .

Фторид и особенно гидродифторид аммония являются довольно сильными фторирующими реагентами по отношению к оксидам многих переходных элементов. Так,  $ZnO$  быстро реагирует с расплавленным  $NH_4HF_2$  [278] или с его «парами» при  $300^\circ$  [19].

Реакция  $Sc_2O_3$  с  $NH_4HF_2$  начинается при  $60^\circ$ , протекает с экзо- и эндотермическим эффектами и заканчивается при  $180^\circ$  образованием  $(NH_4)_3ScF_6$  [306]. С экзотермическим эффектом при  $80^\circ$  и эндотермическим эффектом при  $170^\circ$  происходит фторирование  $Y_2O_3$  гидродифторидом [106, 307, 308]. При избытке  $NH_4HF_2$  в начале процесса образуется  $NH_4Y_2F_7 \cdot NH_4F$ , а при его разложении —  $YF_3$ . Недостаток фторирующего реагента вызывает образование оксифторида иттрия [309, 310]. Существует также мнение, что фторирование протекает с образованием на промежуточных стадиях аммиакатов трифторида [309, 310].

Примерно так же при фторировании ведет себя  $La_2O_3$ , который превращается в  $NH_4LaF_4$  или  $NH_4La_2F_7$  [110, 112, 114], но может давать оксифторид или аммиакат [309, 310]. С экзотермическим эффектом при  $80—180^\circ$  фторируются оксиды всех лантаноидов;  $Eu_2O_3$  превращается в  $NH_4EuF_4$  [114]. Авторы работ [110, 112] сходятся во мнении, что в случае Pr, Nd, Sm и Gd на первой стадии образуются соединения  $NH_4LnF_4$ . По [111]  $Dy_2O_3$  переходит сначала в  $NH_4Dy_2F_7$ , по [110, 112] оксиды Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu образуют в начале фторирования соединения  $(NH_4)_3Ln_2F_9$ . При относительно малом количестве  $NH_4HF_2$  и температурах  $300—360^\circ$  авторы [111] обнаружили в продуктах фторирования оксидов Pr, Nd, Sm и Gd гексагональные оксифториды.

Фторирование  $SeO_2$  приводит к выделению  $(NH_4)_3SeF_7$  при  $60^\circ$  [117, 118] и  $(NH_4)_{0,6}SeF_{4,5}$  при  $200^\circ$  [115].

Растворы  $NH_4F$  при  $200—300^\circ$  могут использоваться для гидротермального синтеза монокристаллических фтораммониевых соединений эрбия [311].

Оксиды легких актиноидов (тория, урана, нептуния, плутония, америция и, по-видимому, протактиния) фторируются гидродифторидом или фторидом аммония при относительно низких температурах. Так, в [12] сообщается о превращении  $Th(OH)_4$  в  $ThF_4$  действием  $NH_4F$ , в [122] — о фторировании  $NpO_2$ , в [151—153] — о фторировании  $PuO_2$ , в [154] — о получении  $SmF_3$  действием на  $SmO_2$  избытка  $NH_4HF_2$ , причем во всех случаях реакции начинались при  $110—125^\circ$ . Наиболее подробно исследовано фторирование диоксида урана. Еще в 1943 г. было показано, что реакция протекает при  $150—200^\circ$  [312]; для повышения степени фторирования требуются более высокие температуры [312—314]. Реакция  $UO_2$  с  $NH_4HF_2$  экзотермична [315] и протекает при  $150—170^\circ$  с образованием  $(NH_4)_2UF_6$  [136, 316]. Продуктом взаимодействия  $UO_3$  с концентрированными растворами  $NH_4HF_2$  является  $(NH_4)_3UO_2F_5$  [142, 143]. Фторирование  $UO_3$  может быть проведено и в отсутствие растворителя.

Реакция  $TiO_2$  с  $NH_4HF_2$  начинается при температуре  $\sim 100^\circ$  [158] и сопровождается выделением  $(NH_4)_2TiF_6 \cdot NH_4F$ .

Диоксид циркония реагирует с  $NH_4HF_2$  с образованием  $(NH_4)_3ZrF_7$  [317] или  $(NH_4)_2ZrF_6$  [160, 318, 319]. Наиболее интенсивно реакция идет после расплавления  $NH_4HF_2$  [282, 320, 321]. Обработка гидродифторидом аммония позволяет снизить содержание кислорода в  $ZrF_4$  до 0,25% [322].

Раствор  $NH_4F$  при температурах  $450—700^\circ$  и давлениях  $800—3000$  атм может быть использован для выращивания монокристаллических  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  [323].

Взаимодействие  $V_2O_5$  с  $NH_4HF_2$  в соотношении  $1 : 8$  или  $1 : 2$  при  $185—200^\circ$  в течение 2 ч приводит к образованию зеленого соединения  $(NH_4)_3VF_6$  [182]. Смесь  $V_2O_5$  с  $NH_4HF_2$  при  $95^\circ$  реагирует с выделением  $(NH_4)_3VO_2F_4$  [178].

Из стехиометрических смесей  $Ta_2O_5$  или  $TaO_2F$  с  $NH_4HF_2$  при незначительном нагревании образуется  $(NH_4)_2TaF_7$  [184]. Соединения ниобия в аналогичных условиях переходят в  $(NH_4)_3NbOF_6$ .

По данным [324], в водном растворе взаимодействие  $\text{CrO}_3$  с  $\text{NH}_4\text{F}$  идет с образованием  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{HF}$ .

Реакция  $\text{MoO}_3$  с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при молярном отношении реагентов 1:2 и температуре 105—110° приводит к экзотермическому образованию  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  [196, 199]. При более низких температурах образуется  $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_2\text{F}_4$  [196]. Стехиометрическая смесь  $\text{WO}_3$  с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при 190—200° превращается в  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_6$  [197]. Реакции триоксидов молибдена и вольфрама с водными растворами  $\text{NH}_4\text{F}$  протекают с образованием солей  $\text{MO}_3 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$  [200, 205].

Реакция  $\text{ReO}_3$  с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  изучена лишь качественно, ее продуктами являются летучие оксифториды [325].

Взаимодействие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  происходит при 170° с образованием  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  [69]. Видимо,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  способен легко реагировать и с другими оксидами железа, так как фториды аммония рекомендовано применять для одновременного удаления ржавчины и песка с поверхности железных труб [326].

Можно полагать, что высшие оксиды и других переходных металлов (марганца, кобальта, никеля и т. д.) взаимодействуют с фторидами аммония. Наиболее устойчивым к действию фторидов аммония оксидом является прокаленный при высоких температурах глинозем.

Фторирование оксидов может быть проведено фторометаллатами. Такой процесс описан для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [71, 327] и  $\text{BeO}$  [328].

Представленные выше сведения подтверждают заключения, сделанные авторами работы [329]:  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  начинает реагировать с оксидами при 70—130°, наиболее интенсивно реакции протекают после расплавления  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , по реакционной способности  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  зачастую (при образовании фторометаллатов) превосходит безводный фтористый водород.

#### 4. Реакции с солями

Реакции фторидов аммония с солями довольно многочисленны. Описано, например, превращение хлорида кальция во фторид при кипячении водного раствора, содержащего  $\text{NH}_4\text{F}$  [330, 331], раствора  $\text{MgCl}_2$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$  [58], раствора солей кадмия — в  $\text{CdF}_2$  [20], растворов хлоридов редкоземельных элементов — в трифториды [332]. Хлориды и оксихлориды фосфора, хлориды мышьяка и кремния, хотя и не относятся к солям, но при кипячении с обратным холодильником фторируются под действием  $\text{NH}_4\text{F}$  [333].

Фтораммониевые соединения многих металлов могут быть получены по реакциям бромидов или нитратов с  $\text{NH}_4\text{F}$  в метаноле [99, 334, 335]. Превращение раствора  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  во фторометаллаты аммония описано в [125], превращение  $\text{NaNO}_3$  в  $\text{NaHF}_2$  осуществлено в [260].

Исходными веществами при получении фторидов часто служат карбонаты. Из карбонатов и фторидов аммония получают фторид лития [336], трифторид церия [387], фториды для люминофоров [338],  $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$  [58], из гидроксокарбонатов — комплексные фториды кобальта и никеля [219]. Действием безводного  $\text{NH}_4\text{F}$  или его раствора можно удалять примеси  $\text{CaCO}_3$  из  $\text{CaF}_2$  [294, 298]. (Механизм и кинетика этого процесса описаны в работах [338—341]). С помощью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  можно получать фториды редкоземельных элементов из концентратов, содержащих карбонаты [342], а также  $\text{KHF}_2$  из  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [343].

Применение фторидов аммония описано также для фторирования сульфатов [344—347], силикатов [9, 348], фосфатов [349, 350], ацетата магния [351], оксиацетата бериллия [352], алюмината натрия [346], ванадата аммония [178], вольфрамата аммония [197], вольфрамата кальция [13—15], молибдата аммония [197], борогидрида лития [353], оксалата церия(III) [337], различных минералов и концентратов сложного состава [10—12, 354].

Можно с уверенностью предполагать, что соли большинства кислот взаимодействуют с фторидами аммония, образуя соответствующие фториды.

Несколько особняком стоят реакции образования двойных солей; однако они немногочисленны и известны лишь для нитрата и перхлората аммония [60, 355—358].

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В научной литературе, включая публикации последних лет, все еще встречается подход к фториду аммония как к полному аналогу других галогенидов аммония. Однако из-за образования сильных дополнительных водородных связей фторид аммония по многим свойствам резко отличается от соединений систем  $\text{NH}_3\text{—HX}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Наиболее характерное отличие фторидов — способность к образованию в системе  $\text{NH}_3\text{—HF}$  устойчивых кислых солей: гидродифторид аммония термически даже более устойчив, чем фторид.

Фториды аммония заметно отличаются от других галогенидов аммония и по реакционной способности, что связано со специфическими свойствами неорганических фторидов — особо высокой прочностью связей элемент — фтор (большой энтальпией разрыва связей) и, следовательно, значительными величинами энтальпий и энергий Гиббса для многих реакций фторирования.

В ряду традиционных фторирующих реагентов (фтор, галоген — фториды, безводный фтористый водород и фтористоводородная кислота) фториды аммония, в частности гидродифторид, занимают промежуточное место между фтором и безводным фтористым водородом, зачастую превосходя последний как по значениям констант равновесия реакций, так и по скорости фторирования.

Как было показано выше, фториды аммония могут использоваться для фторирования ряда элементов, многих оксидов и очень большого числа солей (металлатов).

Фторирование оксидов непереходных элементов II—IV групп протекает до высших фторидов или до соответствующих фторометаллатов, в то время как оксиды непереходных элементов V группы фторируются до оксофторидов или оксофторометаллатов. В случае высших оксидов переходных металлов «граница» между склонными к образованию полностью фторированных продуктов (фторидов или фторометаллатов) и дающих оксофториды или оксофторометаллаты проходит в центре периодической системы: оксиды металлов IV группы образуют фторометаллаты, а оксиды металлов VI группы — оксофторометаллаты. Интересно, что  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в одинаковых условиях образуют с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  соединения различных рядов —  $\text{VO}_2\text{F} \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NbOF}_3 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{TaF}_5 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ . Понижение степени окисления металла в оксиде приближает его к элементам групп с меньшим номером. Так,  $\text{V}_2\text{O}_5$  ведет себя при фторировании как элемент III группы и образует производные  $\text{VF}_3$ ;  $\text{UO}_3$ , превращающийся в  $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ , в известной мере подобен  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ , в то время как поведение  $\text{UO}_2$  (переходящего в производные  $\text{UF}_4$ ) ближе к  $\text{ZrO}_2$ .

Термическое разложение фторопроизводных Ce (IV), Mn (III), Pu (IV) и Sm (IV), а также оксофторопроизводных V (V), Mo (VI) и W (VI) протекает на последних стадиях с частичным восстановлением. Это явление должно быть свойственно также солями Cr (VI), Re (VII) и VI) и других металлов VII группы, а также всех актиноидов, идущих вслед за плутонием.

При избытке  $\text{NH}_3$  восстановлению может сопутствовать аммонолиз простых фторидов. Вопрос о возможности его протекания при термическом разложении остается открытым. Известно лишь, что нагревание простых фторидов в атмосфере аммиака до 300—900° приводит к образованию нитридов или нитридофторидов [359—364]. Нитрид молибдена в смеси с его трифторидом обнаружен в продуктах термического разложения фторомолибдата аммония [203], хотя эти данные нуждаются в подтверждении.

Поведение азота на последних стадиях термического разложения вообще изучено слабо. Удаление его небольших количеств даже в виде аммония связано с кинетическими затруднениями (что характерно, на-

пример, для ванадия(III) [182]) из-за механического блокирования, образования в ряде случаев твердых растворов фторометаллатов во фторидах или, как в случае низших оксифторидов вольфрама и молибдена, из-за попадания ионов аммония в полости кристаллической решетки. Наличие этих эффектов, возможно, и приводит к ошибочным заключениям об образовании новых «фаз» с низким содержанием фторида аммония (см., например, [7, 135]). Повышенная концентрация остаточного азота снижает качество получаемых фторидов и особенно вредна в случае использования фторидов для получения металлов.

Интересной и мало разработанной проблемой является получение летучих фторидов с помощью фторидов аммония. Нагревание многих фторометаллатов аммония приводит к переходу фторидов металлов (например, титана, ниобия, тантала) в газовую фазу, и задача сводится к разделению смеси этих фторидов, аммиака и фтористого водорода, которые при простом охлаждении взаимодействуют с образованием вновь фторометаллатов того или иного состава. Для выделения  $TiF_4$  из его смесей с  $NH_3$  и  $HF$  авторы работы [365] предлагают проводить его селективное улавливание на  $CaF_2$  при 300—350°.

Совокупность имеющихся термодинамических данных для фторо- и оксофторометаллатов аммония, к сожалению, пока еще не настолько велика, чтобы на ее основе удалось сделать какие-либо обобщения, прогнозы и оценки.

Несмотря на то, что некоторые реакции фторидов аммония и свойства фторометаллатов аммония еще требуют исследования, можно сделать заключение о довольно широком круге неорганических фторидов, для синтеза которых пригодны фториды аммония.

К наиболее актуальным задачам дальнейших научных работ в этом направлении по-прежнему относится измерение энтальпий образования, давления разложения и теплоемкости фторо- и оксофторометаллатов, изучение механизма и кинетики всех стадий (и особенно последних) термического разложения фторо- и оксофторометаллатов, исследование реакций фторидов аммония с оксидами, металлами и минералами.

За время подготовки рукописей к печати появился ряд публикаций, касающихся отдельных его разделов. Автору работы [366] удалось косвенным методом измерить степень разложения  $NH_4F$  в паровой фазе и показать, что при 288,9 К, когда суммарное давление паров составляет 0,40 Па, степень разложения равна лишь 0,97. Еще меньшие значения, как ни странно, были найдены для других галогенидов аммония. В то же время новое измерение энтальпии разложения  $NH_4HF_2$  [367] дало результат (около 51,5 ккал/моль), мало отличающийся от ранее принятого.

Проведено повторное исследование диаграммы плавкости в системе  $NH_4F-HF$ , обнаружен ряд новых гидрофторидов и изучена кристаллическая структура  $NH_4N_3F_4$ ,  $NH_4N_3F_5$  и  $NH_4N_3F_8$  [368]. Заново измерены энтальпии растворения  $NH_4F$  и  $NH_4HF_2$  в воде [369].

Калориметрические данные по энтальпиям образования  $NH_4ZnF_3$  и  $NH_4CdF_3$  (—295,3 и —286,8 ккал/моль) [370, 371] позволяют устранить отмеченное в тексте обзора противоречие и считать данные работы [100] заниженными. Определены энтальпии термического разложения  $(NH_4)_3WO_2F_5$  по стадиям и суммарная энтальпия разложения до  $W_2O_4F$  (109 ккал/моль) [372].

Гидротермальный методом в среде  $NH_4HF_2$  синтезированы  $NH_4Fe^{2+}Fe^{3+}F_6$ ,  $NH_4MnFeFe_6$  и  $NH_4MnCrF_6$  [373—375], изоструктурные друг другу и принадлежащие к неизвестному ранее структурному типу. Изучены термические свойства этих необычных фторометаллатов.

Появились новые сведения о реакциях фторидов аммония. Так, из эквимольной смеси  $CrO_3$  и  $NH_4HF_2$  в присутствии небольших количеств воды синтезирован  $NH_4CrO_3F$  [376], термическое разложение которого сопровождается восстановлением  $Cr^{6+}$  по  $Cr^{3+}$ .

Более детально изучено взаимодействие оксикарбонатов и гидратированных фторидов никеля и кобальта с фторидами аммония [377]. Реакции  $NH_4F$  с  $XeF_2$ ,  $XeF_6$  и  $KrF_2$  как показано в [378], протекают с образо-

ванием  $N_2$ ,  $HF$  и  $He$  (или  $Kr$ ). В присутствии металлов ( $Fe$ ,  $Cr$ ) образуются также соединения состава  $NH_4MF_4$ .

Согласно [379], взаимодействие  $NH_4HF_2$  с  $NaVO_3$  и  $NH_4VO_3$  сопровождается образованием  $(NH_4)_2NaVO_2F_4 \cdot H_2O$  и  $(NH_4)_3VO_2F_4 \cdot 0,5H_2O$ . Приведенные в [379] схемы термического разложения предполагают, что соединения отщепляют  $NH_4F$  в три стадии, но сохраняют в своем составе кристаллогидратную влагу. Это противоречит общим закономерностям подобных процессов (фторометаллаты аммония термически более устойчивы, чем кристаллогидраты фторидов металлов), результатам рентгенофазового анализа (наличие кристаллогидратной влаги изменило бы структуру соединений) и данным ранее выполненных работ [178, 180]. Правда, и схема процесса, предложенная в [178], нуждается в уточнении с учетом обнаруженного в [379] обратимого фазового перехода у  $(NH_4)_3VO_2F_4$  (408 К;  $\sim 0,6$  ккал/моль).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бугон Р., Эретсманн Ж., Портье Ж., Трессо А. В кн.: *Препаративные методы в химии твердого тела*/Под ред. П. Хагенмюллера (перев. с англ.). М.: Мир, 1976, с. 429.
2. Галкин Н. П., Крутиков А. Б. *Технология фтора*. М.: Атомиздат, 1968.
3. Позин М. Е. *Технология минеральных солей*, ч. 1. Л.: Химия, 1974, с. 801, 1134.
4. Богуславский И. М., Вольфович С. И., Казакова С. Б., Богданова Н. С. *Химич. пром-сть*, 1961, с. 450.
5. Галкин Н. П., Шубин В. А., Крылов А. С., Сенатов А. Д. Там же, 1963, т. 752.
6. Augustyn W., Kryowski M. *Przem. Chem.*, 1963, t. 42, p. 349.
7. Augustyn W., Kryowski M., Sledziński J. *Ibid.*, 1963, t. 42, s. 508.
8. Вольфович С. И., Богуславский И. М., Казакова С. Б., Богданова Н. С., Хидолей И. П., Войцеховский В. Г., Вовк Т. В., Малышева Е. А. *Химич. пром-сть*, 1971, с. 902.
9. Михайлов М. А., Ведерникова Т. И., Таранец Л. Г. В сб.: *Химические и физико-химические методы выделения соединений легких и редких элементов*/Под ред. М. А. Михайлова. Владивосток: Изд. ДВФ СО АН СССР, 1968, с. 44.
10. Gabeldu N. C., Moss J. H., Wright A. *Proc. Conf. High Temperature Chemistry of Inorganic and Ceramic Materials*. (Keele, 1976). London, 1977, p. 154.
11. Nielsen R. H., Payton P. H. *Пат. США 4182744* (1980); С. А., 1980, v. 92, 132648.
12. Joseph P. T., Mory C. N. *Chem. and Ind.*, 1968, № 41, p. 1400.
13. Зеликман А. Н., Ракова Н. Н., Корнеева С. Г. *Цветн. металлы*, 1975, № 9, с. 47.
14. Велешко Н. А., Раков Э. Г., Ягодин Г. А. *Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева*, 1977, вып. 97, с. 30.
15. Эпов Д. Г., Мельниченко Е. И. В сб.: *Исследование минерального сырья Дальнего Востока*. Владивосток, 1977, с. 94.
16. Ягодин Г. А., Раков Э. Г., Велешко Н. А. *Ж. неорг. химии*, 1980, т. 25, с. 560.
17. Kojima H., Whiteman S. G., Masson C. R. *Canad. J. Chem.*, 1968, v. 46, p. 2968.
18. Свердлов А. А., Глухоманюк А. Т., Махорин Л. Е., Шишко И. И., Богачев Г. Н., Говорков А. В. В сб.: *Химическая технология. Научно-произв. сб.* (Свердловск, УНИХИМ), 1974, № 3 (74), с. 16.
19. Лопаткина Г. А., Колосова Г. Н., Суслова О. С. *Авт. свид. СССР 265091* (1968); *Бюлл. изобр.*, 1970, № 10.
20. Krukowska-Fulde B., Niemyński T. *Пат. ПНР 54901* (1966); *РЖХим.*, 1969, 11Л82.
21. Раков Э. Г., Маринина Л. К., Громов Б. В., Минаев В. А. *Ж. неорг. химии*, 1971, т. 16, с. 2031.
22. Опаловский А. А., Федотова Т. Д. *Гидрофториды*. Новосибирск: Наука, 1973.
23. Раков Э. Г., Туманов Ю. Н., Бутылкин Ю. П., Цветков А. А., Велешко Н. А., Порошков Е. П. *Основные свойства неорганических фторидов*. М.: Атомиздат, 1976.
24. Zachariassen W. Z. *phys. Chem.*, 1927, B. 127, S. 218.
25. Белов Н. В., Мусеева В. И. *Тр. Ин-та кристаллографии*, 1949, № 5, с. 13.
26. Plumb R. C., Hornig D. F. *J. Chem. Phys.*, 1955, v. 23, p. 941.
27. Gutowsky H. S., Kisliakowsky G. B., Pake G. E., Purcell E. M. *Ibid.*, 1949, v. 17, p. 972.
28. Паулинг Л. *Природа химической связи*. М.: Мир, 1963.
29. Bovey L. F. H. *J. Chem. Phys.*, 1950, v. 18, p. 1684.
30. Bovey L. F. H. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, v. 41, p. 836.
31. Adrian H. W., Feil D. *Acta Cryst.*, 1969, v. 25A, p. 438.
32. Higgins T. L. *Dissertation. University of Michigan, USA, Dissertation Abstracts*, 1957, v. 17, p. 44.
33. Маширов В. П., Сайкин Ф. В. *Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов*. М.: Наука, 1975, с. 145.
34. Erdey L., Gál S., Liptay G. *Talanta*, 1964, v. 11, p. 913.
35. Сударинов Б. Н., Черкасов В. А., Раков Э. Г., Брагишко В. Д. *Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева*, 1968, вып. 58, с. 37.
36. Higgins T. L., Westrum E. F. *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 830.

37. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд. ВИНТИ, 1968, вып. III.
38. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics. J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, p. 603.
39. Benjamins E., Westrum E. F. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 287.
40. Карабанов Ю. Ф., Частухина М. И. Изв. вузов. Химия и хим. техпол., 1982, т. 25, № 1, с. 118.
41. Некрасов Ю. Д., Марков С. С. Тр. Гос. ин-та прикл. химии. 1960, вып. 46, с. 324.
42. Некрасов Ю. Д., Марков С. С. Там же, 1960, вып. 46, с. 309.
43. Euler R. D., Westrum E. F. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1291.
44. Darlow S. F. In: Hydrogen Bonding. Papers Sympos., Ljubljana, 1959, p. 37.
45. Carling R. W., Westrum E. F. J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, p. 269.
46. Судариков Б. Н., Раков Э. Г., Братишко В. Д., Черкасов В. А. Тр. Моск. хим.-тех. пол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1967, вып. 56, с. 228.
47. White A. J. C., Pistorius C. W. F. T. J. Solid State Chem., 1972, v. 4, № 2, p. 195.
48. Schütze H., Eucken M., Namsch W. Z. anorg. allgem. Chem., 1957, B. 292, № 5—6, S. 293.
49. Burney G. A., Westrum E. F. J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, p. 21.
50. Жданов А. К. Ж. неорг. химии, 1956, т. 1, с. 2024.
51. Бреусов О. Н., Вагуртова Н. М., Новоселова А. В., Симанов Ю. П. Там же, 1959, т. 4, с. 2213.
52. Tedenac J.-C., Cot L. C. r. Acad. sci., Paris, 1969, sér. C, t. 268, p. 1687.
53. Васильев В. Г., Марков В. С. Ж. неорг. химии, 1976, т. 21, № 12, с. 3215.
54. Семенко К. Н., Савченкова А. П. Там же, 1973, т. 18, с. 2285.
55. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд. ВИНТИ, 1979, вып. IX.
56. Струков Б. А., Скоморохова Т. А., Концик В. А., Бойко А. А., Израиленко А. Н. Кристаллография, 1973, т. 18, с. 343.
57. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю., Хомидов Э. Тез. докл. IV Всесоюз. симпозиума по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1975, с. 195.
58. Charpin P., Roux N., Ehretsmann J. C. r. Acad. sci., Paris, ser. C, t. 267, p. 484.
59. Икрами Д. Д., Ольховая Л. А., Лугинина А. А., Парамзин А. С. Ж. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 660.
60. Кузнецова З. М., Самойлов П. П., Федотова Т. Д. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1978, № 2, вып. 1, с. 99.
61. Чернышов Б. Н., Щетинина Г. П., Колзунов В. А., Ипполитов Е. Г. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 1468.
62. Авдулов Г. И., Антипенко Г. Л., Цветкова Л. А. Тез. докл. V Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1978, с. 21.
63. Martin D. R., Riecke J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5895.
64. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд. ВИНТИ, 1971, вып. V.
65. Володкович Л. М., Петров Г. С., Далидович С. В., Вечер Р. А. Тез. докл. VI Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1981, с. 149.
66. Laubengayer A. W., Condiie G. F. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 2274.
67. White M. A., Green N. H., Staveley L. A. K. J. Chem. Thermodyn., 1981, v. 13, № 3, p. 283.
68. Рысс И. Г., Богданова Л. Н. Ж. неорг. химии, 1960, т. 5, с. 1028.
69. Shinn D., Crockett D. S., Haendler H. M. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1927.
70. Михайлов М. А., Эпов Д. Г., Таранец Л. Г. В сб.: Химические и физико-химические методы выделения соединений легких и редких элементов/Под ред. М. А. Михайлова. Владивосток: Изд. ДВФ СО АН СССР, 1968, с. 36.
71. Куляко Ю. М., Раков Э. Г., Судариков Б. Н., Братишко В. Д. Тр. Моск. хим.-тех. пол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 60, с. 103.
72. Раков Э. Г., Куляко Ю. М., Минаев В. А., Драчев Б. В. Хим. пром-сть, 1971, № 3, с. 203.
73. Meyers N. W. Англ. пат. 1303426 (1970); С. А., 1972, v. 77, 77406.
74. Тананаев И. В., Воротилина Т. Б. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1968, № 2, вып. 1, с. 3.
75. Тананаев И. В., Воротилина Т. Б. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1969, т. 5, с. 752.
76. Дейчман Э. Н., Цапкин В. В. Ж. неорг. химии, 1967, т. 12, с. 307.
77. Mermant G., Belinski C., Labau-Keraly F. C. r. Acad. sci., Paris, 1967, ser. C, t. 265, p. 1447.
78. Champarnaud-Mesjard J.-C., Grannec J., Gaudreau B. Ibid., 1974, ser. C, t. 278, p. 171.
79. Сигула Н. И., Козеренко С. П. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1973, № 7, вып. 3, с. 142.
80. Михайлов М. А., Скляднев Ю. Н., Эпов Д. Г. Там же, 1968, № 4, вып. 2, с. 64.
81. Братишко В. Д., Раков Э. Г., Судариков Б. Н., Черкасов В. А., Куляко Ю. М. Тр. Моск. хим.-тех. пол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 60, с. 111.
82. Stephenson C. C., Wulff C. A., Lundell O. R. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 967.
83. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд. ВИНТИ, 1970, вып. IV, ч. 1.
84. Hájek B., Benda F. Coll. Czech. Chem. Commun., 1970, t. 35, S. 2494.
85. Давидович Р. Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов 111—V групп. М.: Наука, 1975.



86. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956.
87. Donaldson J. D., O'Donohue J. D. J. Chem. Soc., 1964, p. 271.
88. Kolditz L., Preiss H. Z. anorg. allgem. Chem., 1963, B. 325, № 5—6, S. 263.
89. Lari-Lavassani A. C. r. Acad. Sci., 1977, ser. C, t. 285, № 1, p. 149.
90. Todo I., Tatsuzaki I. Phys. Status Solidi, 1969, v. 32, p. 263.
91. Lange W. Ber. Dtsch. chem. Ges., 1929, B. 62, S. 786.
92. Lange W. Ibid., 1929, B. 62, S. 793.
93. Dess H. M., Parry R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 1589.
94. Kolditz L. Z. Chem., 1962, B. 2, S. 186.
95. Ray A. B., Mitra G. J. Ind. Chem. Soc., 1959, v. 36, p. 559.
96. Ryan R. R., Cromer D. T. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2322.
97. Давидович Р. Л., Земнухова Л. А. Тез. докл. III Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. Одесса: Изд. АН СССР, 1972, с. 109.
98. Гордиенко П. С., Ефименко А. В., Эйберман М. Ф., Давидович Р. Л., Нырнов Б. В. Тез. докл. VI Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1981, с. 70.
99. Bottier W. G., Haendler H. M. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 913.
100. Patil K. C., Secco E. A. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 1529.
101. Böhländ H. Z. Chem., 1963, B. 3, S. 395.
102. Causseins J. C., Pina P. C. Rev. chim. miner., 1968, t. 5, № 1, p. 147.
103. Hájek B. Z. Chem., 1965, B. 5, S. 341.
104. Иванов-Эмин Б. Н., Сусанина Т. Н., Ежов А. И. Ж. неорг. химии, 1967, ч. 12, с. 23.
105. Михайлов М. А., Эпов Д. Г. В сб.: Физико-химические методы исследования и анализа солей, минералов и сплавов, ч. 1. Владивосток: Изд. ДВФ СО АН СССР, 1972, с. 90.
106. Михайлов М. А., Эпов Д. Г., Сергиенко В. И., Раков Э. Г., Щетинина Г. П. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 1508.
107. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд. ВИНТИ, 1978, вып. VIII, ч. 1.
108. Бацанова Л. Р. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1963, № 1, вып. 1, с. 83.
109. Russo R. C., Haendler H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, v. 36, p. 763.
110. Rajeshwar K., Secco E. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2620.
111. Михайлов М. А., Эпов Д. Г., Щетинина Г. П., Баранова М. В. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, № 9, вып. 4, с. 114.
112. Adachi G., Francis B., Rajeshwar K., Secco E. Proc. VIII Int. Symp. Reactivity of Solids. (Göteborg, 1976). New York — London, 1977, p. 785.
113. Brzyska W., Kowalewicz J., Kurpiel R. Przem. Chem., 1980, t. 59, s. 446.
114. Rajeshwar K., Secco E. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2628.
115. Asker W., Wylie A. Austral. J. Chem., 1965, v. 18, p. 959.
116. Brzyska K., Cygan J. Zesz. Nauk. Pol. Sl. Chemia, 1979, № 596, s. 181.
117. Penneman R., Rosenzweig A. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 627.
118. Besse J.-P., Capestan M. Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 577.
119. Taneaki I., Tadasumi M., Kinji O., Keiji N. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 3339.
120. Asprey L. B., Penneman R. A. In: Physico-chemie du protactinium. Paris, CNRS, 1966, p. 109.
121. Benz R., Douglass R. M., Kruse F. H., Penneman R. A. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 799.
122. Hicham A., Jové J., Pagès M. C. r. Acad. sci., Paris, 1979, ser. C, t. 288, p. 157.
123. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Пер. с англ. под ред. К. В. Астахова, т. 2, 3. М.: Мир, 1969, с. 494.
124. Penneman R. A., Ryan R. R. Chem. Commun., 1973, № 3, p. 69.
125. Тананаев И. В., Да-Лю Чжао. Ж. неорг. химии, 1959, т. 4, с. 2796.
126. Penneman R. A., Ryan R. R., Kressin I. K. Acta Cryst., 1971, v. B 27, № 11, p. 2279.
127. Volavšek B. Croat. Chem. Acta, 1963, v. 35, p. 61.
128. Penneman R. A., Sturgeon G. D., Asprey L. B. Inorg. Chem., 1964, v. 3, № 1, p. 126.
129. Галкин Н. П., Серегин М. Б., Леднев Е. Ф., Лебедев В. М., Ананьева Л. А. Тез. докл. I Всесоюзн. конф. по химии урана. М., 1974, с. 10.
130. Penneman R. A., Asprey L. B., Sturgeon L. B. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 4608.
131. Nguen-Nghi, Dianoux A.-J., Marquet-Ellis H., Plurien P. C. r. Acad. Sci., Paris, 1965, ser. C, t. 260, № 8, p. 2289.
132. Раков Э. Г., Судариков Б. Н. Тез. докл. I Всесоюзн. конф. по химии урана. М., 1974, с. 11.
133. Penneman R. A., Kruse F. H., George R. S., Coleman J. S. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 309.
134. Конева Л. Г., Борин Л. Л. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 2850.
135. Киселев Ю. М., Зеленцов В. В., Фалькенгоф А. Т. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 725.
136. Neumann L., Matucha M., Podešva S. Coll. Czech. Chem. Commun., 1962, v. 27, p. 472.
137. Галкин Н. П., Судариков Б. Н., Зайцев В. А. Атомн. энергия, 1961, т. 11, с. 554.
138. Судариков Б. Н., Раков Э. Г., Маринина Л. К., Селезнев В. П. Тез. докл. I Всесоюзн. конф. по химии урана. М., 1974, с. 97.

139. Борин Л. Л. Тез. докл. VI Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1981, с. 155.
140. Ferris L. M. J. Chem. Eng. Data, 1960, v. 5, p. 241.
141. Цветков А. А., Селезнев В. П., Судариков Б. Н., Громов Б. В. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, с. 1001.
142. Опаловский А. А., Кузнецова З. М. Радиохимия, 1964, т. 6, с. 743.
143. Опаловский А. А., Бацанов С. С., Кузнецова З. М. Там же, 1965, т. 7, с. 589.
144. Судариков Б. Н., Селезнев В. П., Раков Э. Г., Куляко Ю. М. Ж. неорг. химии, 1971, т. 16, с. 2306.
145. Мухаметишина З. Б., Супоницкий Ю. Л., Селезнев В. П., Бодров В. Г., Карапетьянц М. Х., Судариков Б. Н. Там же, 1974, т. 19, с. 474.
146. Garrison A. D. Пат. США 3087780 (1958); С. А., 1963, v. 59, 4228.
147. Knacke O., Lossmann G., Müller F. Z. anorg. allgem. Chem., 1969, B. 371, № 1—2, S. 32.
148. Цветков А. А., Селезнев В. П., Судариков Б. Н., Громов Б. В. Ж. неорг. химии, 1971, т. 16, с. 2306.
149. Галкин Н. П., Верятин У. Д., Карпов В. И. Там же, 1962, т. 7, с. 2020.
150. Давидович Р. Л., Энов Д. Г., Буслаев Ю. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 822.
151. Maly J., Reka I., Talaš M., Tuptl M. Пат. ЧССР 98642 (1960); С. А., 1962, v. 56, 8271.
152. Малы Я., Пека И., Талаш М., Тымпл М. Радиохимия, 1961, т. 3, с. 195.
153. Benz R. Пат. США 3123436 (1962); С. А., 1964, v. 60, 12918.
154. Burnett J. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 2454.
155. Hoard J. L., Williams M. B. J. Amer. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 633.
156. Братишко В. Д., Раков Э. Г., Селезнев В. П., Судариков Б. Н. Ж. неорг. химии, 1969, т. 14, с. 3177.
157. Hartmann S. Z. anorg. allgem. Chem., 1926, B. 155, S. 355.
158. Братишко В. Д., Раков Э. Г., Судариков Б. Н., Громов Б. В., Никитина Т. М. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 60, с. 107.
159. Cox B., Sharpe A. G. J. Chem. Soc., 1953, p. 1783.
160. Михайлов М. А., Энов Д. Г. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1971, № 4, с. 52.
161. Михайлов М. А., Энов Д. Г. Ж. неорг. химии, 1972, т. 17, с. 113.
162. Энов Д. Г., Серуенко В. И. В сб.: Исследование минерального сырья Дальнего Востока. Владивосток: Изд. ДВНЦ АН СССР, 1977, с. 120.
163. Маринина Л. К., Раков Э. Г., Громов Б. В., Ржевская Н. П. Тез. докл. II Всес. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Изд. АН СССР, 1970, с. 145.
164. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд. ВИНТИ, 1974, вып. VII, ч. 1.
165. Stoberg R., Svensson I. Acta Chem. Scand., 1977, v. A31, p. 635.
166. Massa W., Pausewang G. Mater. Res. Bull., 1978, v. 13, p. 361.
167. Koyata K., Hashimoto Y. Nippon Kagaku Kaishi, 1973, p. 195.
168. Haendler H. M., Wheeler C. M., Robinson D. W. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 2352.
169. Сажин Н. П., Щепочкин Б. В., Ягодин Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965, с. 1127.
170. Gaudreau B. C. r. Acad. sci., Paris, 1966, ser. C, t. 263, № 1, p. 67.
171. Михайлов М. А., Энов Д. Г. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим., 1970, вып. 5, № 12, с. 99.
172. Михайлов М. А., Энов Д. Г., Раков Э. Г. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 112.
173. Энов Д. Г., Михайлов М. А. Там же, 1977, т. 22, с. 967.
174. Hull H., Turnbull A. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 951.
175. Гордиенко П. С., Васильев А. М., Энов Д. Г. Тез. докл. V Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1978.
176. Hull H., Turnbull A. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 2903.
177. Zemba B., Slivnik J., Milicev S. J. Fluor. Chem., 1977, v. 9, p. 251.
178. Раков Э. Г., Маринина Л. К., Громов Б. В., Ольшевская М. М. Ж. неорг. химии 1973: т. 18, с. 1220.
179. Sengupta A. K., Bhaumik B. B. Proc. Chem. Symp. Madras, 1970, v. 1, p. 197.
180. Sengupta A. K., Bhaumik B. B. Z. anorg. allgem. Chem., 1971, B. 384, S. 255.
181. Pintchovski F., Soled S., Wold A. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 330.
182. Koyata K., Hashimoto Y. Trans. Japan Inst. Metals, 1976, v. 17, p. 287.
183. Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г., Копанев В. Д., Гавриш О. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1139.
184. Братишко В. Д., Раков Э. Г., Судариков Б. Н., Громов Б. В., Шляхтер Е. Я. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 712.
185. Маринина Л. Г., Раков Э. Г., Громов Б. В., Маркина О. В. Там же, 1971, т. 45, с. 1592.
186. Николаев А. И., Кузнецов В. Я., Бабкин А. Г., Рогачев Д. А. Тез. докл. IV Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1975, с. 55.
187. Dupuis T. Publ. groupem. avancem. methods spectrogr., 1960, Mars, p. 63. РЖХим., 1963, 3Б86.
188. Granier W., Vilminot S., Vidal J. D., Cot L. J. Fluor. Chem., 1981, v. 19, p. 123.
189. Teich J., Baumgärtt E. Holz. Werkst., 1969, B. 27, S. 344.
190. Teich J., Baumgärtt E. Z. anorg. allgem. Chem., 1971, B. 386, S. 285.
191. Earnshaw A., Larkworthy L. F., Patel K. S. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 363.
192. Шевченко Ю. Н., Давиденко Н. К., Яцимирский К. Б. Ж. неорг. химии, 1975, т. 20, с. 406.

193. Опаловский А. А., Блохина Г. Е. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1971, вып. 5, с. 60.
194. Опаловский А. А., Кузнецова З. М., Халдосяниди К. А. Там же, 1968. Сер. хим. наук, вып. 2, с. 29.
195. Опаловский А. А., Халдосяниди К. А. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, с. 365.
196. Маринина Л. К., Раков Э. Г., Братишко В. Д., Громов Б. В., Коканов С. А. Ж. неорг. химии, 1970, т. 15, № 12, с. 3279.
197. Маринина Л. К., Раков Э. Г., Громов Б. В., Минаев В. А., Коканов С. А. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1970, вып. 67, с. 83.
198. Маринина Л. К., Раков Э. Г., Громов Б. В., Братишко В. Д., Коканов С. А. Там же, 1970, вып. 67, с. 86.
199. Pausewang G. Z. Naturforsch., 1971, B. 266, S. 1218.
200. Опаловский А. А., Кузнецова З. М., Бацанов С. С. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим., 1962, № 9, с. 46.
201. Опаловский А. А., Кузнецова З. М., Бацанов С. С. Там же, 1968, № 2, вып. 1, с. 15.
202. Опаловский А. А., Тычинская И. И., Кузнецова З. М., Симойлов П. П. Галогениды молибдена. Новосибирск: Наука, 1972.
203. Блохина Г. Е. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 1972.
204. Тесленко В. В., Мельниченко Е. И., Раков Э. Г., Нехорошков С. В. Ж. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 1742.
205. Опаловский А. А., Бацанов С. С., Кузнецова З. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 2110.
206. Малкерова И. П., Мельниченко Е. И., Алиханян А. С., Раков Э. Г., Горгораки В. И. Ж. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 17.
207. Раков Э. Г., Мельниченко Е. И., Полищук С. А. Там же, 1982, т. 28, с. 249.
208. Griffith W. P., Wickins T. D. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 397.
209. Larking I., Stomberg R. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 2043.
210. Bukovec P., Siftar J. Monatsh. Chem., 1977, B. 108, S. 387.
211. Cousseins J. C. Rev. chim. miner., 1964, t. 1, p. 573.
212. Bukovec P., Siftar J. Thermochim. Acta, 1977, v. 21, № 1, p. 117.
213. LaValle D. E., Steele R. A., Smith W. T. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 260.
214. Cowie M., Lock C. J. L., Ozog J. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 3760.
215. Володкович Л. М., Пергов Г. С., Далидович С. В., Вечер Р. А., Вечер А. А. Тез. докл. VI Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1981, с. 147.
216. Cox B., Sharpe A. G. J. Chem. Soc., 1954, p. 1798.
217. Portier J., Tressaud A., Dupin J. L., De Pape R. Mater. Res. Bull., 1969, v. 4, № 1, p. 45.
218. Buchanan D. N. E., Oldille W. J. Ibid., 1969, v. 4, № 9, p. 627.
219. Левина Н. Н., Охунов Р., Икрами Д. Д. Тез. докл. VI Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1981, с. 95.
220. Rüdorff W., Lincke G., Babel D. Z. anorg. allgem. Chem., 1963, B. 320, № 1—4, S. 150.
221. Hardy C. J., Scargill D. J. Chem. Soc., 1961, p. 2658.
222. Whitfield H. J. US AEC Report AAEC/TM-137, 1962.
223. Opalovsky A. A., Fedorov V. E., Fedorova T. D. J. Thermal. Anal., 1973, v. 5, p. 475.
224. Muetterties E. L., Castle J. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 18, p. 148.
225. Kendall E. W. Пат. США 3004879 (1958); С. А., 1962, v. 56, 1273.
226. Kelly D. R., McCoy L. R. Пат. США 3326803 (1967); С. А., 1967, v. 67, 67204.
227. Дмитриев В. А., Белякова З. Г., Ржевская Е. В. Защита металлов, 1969, т. 5, № 3, с. 311.
228. Secord R. N., Carpenter C., Le R. Пат. США 3128152 (1961); С. А., 1964, v. 61, 333.
229. Энов Д. Г., Салдин В. А., Мельниченко Е. И., Михайлов М. А. Тез. докл. V Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1978, с. 305.
230. Панкратов А. В., Соколов О. М., Полегаева Г. И., Мирошников Д. С. Авт. свид. СССР 196734 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 12.
231. Ehrlich P., Pietzka G. Z. anorg. allgem. Chem., 1954, B. 275, S. 121.
232. Flanders R. B., Breed R. A., Wessling B. Nucleonics, 1960, v. 18, № 6, p. 126.
233. McCord A. T., Spink D. R. Пат. США 2921836 (1960); С. А., 1962, v. 57, 4318.
234. Раков Э. Г., Микуленок В. В., Певцов С. В., Сударииков Б. Н. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1978, вып. 97, с. 59.
235. Микуленок В. В., Раков Э. Г., Сударииков Б. Н. Тез. докл. III Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов. Одесса: Изд. АН СССР, 1972, с. 100.
236. Crocket D. S., Grossman R. A. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 644.
237. Hamann D., Lenton M. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 1660.
238. Новоселова А. В., Аверкова М. Я. Ж. общ. химии, 1939, т. 9, с. 1063.
239. Новоселова А. В. Там же, 1939, т. 9, с. 1066.
240. Новоселова А. В. Там же, 1940, т. 10, с. 1547.
241. Тананаев И. В., Воротилина Т. Б. Ж. неорг. химии, 1969, т. 14, с. 2577.
242. Coffy G. Bull. Soc. chim. France, 1973, № 7—8, part 1, p. 2206.
243. Coffy G. Thèse doct. sci. phys. Univ. Claude Bernard, Lyon, 1972; РЖХим., 1975, 7Б1011.
244. Ricci I. E., Scarulis I. A. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3618.

245. *Kurtenacker A., Finger W., Hey F.* Z. anorg. allgem. Chem., 1933, B. 211, S. 281.
246. Справочник по растворимости, т. III, книга 2. Л.: Наука, 1970.
247. *Sturgeon G. D., Penneman R. A., Kruse F. H., Asprey L. B.* Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 748.
248. *Nguyen-Nghi, Dianoux A.-J., Marquet-Ellis H., Plurien P.* C. r. Acad. Sci., Paris, 1965, ser. C, t. 260, p. 1963.
249. *Lube A., Schmitz-Dumont O.* Z. anorg. allgem. Chem., 1972, B. 389, S. 1.
250. *Судариков Б. Н., Раков Э. Г., Громов Б. В., Черкасов В. А., Селезнев В. П., Соколова Л. К., Косарев В. Г.* Авт. свид. СССР 210107 (1966); Бюл. изобр., 1968, № 6.
251. Франц. пат. 1532532 (1967); РЖХим., 1969, 191106.
252. Франц. пат. 1564519 (1967); РЖХим., 1970, 6Л1152.
253. Доп. 93537 к франц. пат. 1532532 (1969); С. А., 1970, v. 72, 22969.
254. *Туманов В. В., Мельникова Н. Л., Волкова В. П.* Тез. докл. IV Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1975, с. 113.
255. *Schober R.* Пат. ФРГ 1010504 (1957); РЖХим., 1959, 15988; С. А., 1960, v. 54, 3881.
256. *Cunningham G. L.* Пат. США 3101254 (1961); РЖХим., 1965, 18Л88.
257. *Некрасов Ю. Д., Марков С. С., Чижики А. А.* Авт. свид. СССР 161699 (1964); Бюл. изобр., 1964, № 8.
258. *Марков С. С., Чижики А. А., Некрасов Ю. Д., Агас А. А., Харченко А. П., Захаров А. С., Рычкова Э. М., Демина Н. В.* В сб.: Тез. докл. на отраслевом совещании 1—4 июля 1968 г. «Производство фтористого водорода и фтористых солей». Л.: Изд. Гос. ин-та прикладной химии, 1969, с. 5.
259. *Burkert G. M., Baumann A. N.* Пат. США 3195979 (1965); С. А., 1965, v. 63, 9516.
260. *Augustyn W., Kryswowski M.* Пат. ПНР 51373 (1966); РЖХим., 1967, 24Л174.
261. *Peterson J. A., Wylegala J. J., Rucker J. T., Tufts L. E.* Пат. США 3338673 (1967); РЖХим., 1969, 6Л1146; С. А., 1969, v. 67, 110199.
262. *Miller R.* Пат. США 2728634 (1955); С. А., 1956, v. 50, 5216.
263. *Chmiel J., Grobelny M., Rózycka D.* Chemik, 1968, t. 21, № 11, s. 412.
264. *Augustyn W.* Zesz. Nauk. Pol. Sl. Chemia, 1964, t. 24, s. 155.
265. *Augustyn W.* Przem. Chem., 1967, t. 46, s. 224.
266. *Augustyn W., Kossuth A.* Ibid., 1968, t. 48, s. 263.
267. *Augustyn W., Kossuth A.* Пат. ПНР 69119 (1974); РЖХим., 1975, 544П.
268. *Опаловский А. А., Федотова Т. Д., Тырышкина О. Г., Воронина Г. С.* Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 1672.
269. *Бакакин В. В., Потапова О. Г., Федотова Т. Д.* Тез. докл. V Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1978, с. 43.
270. *Katelaar J. A. A., Haas C., Elsen J., van der J.* Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 624.
271. *Zawadzki B., Bulinska A.* Пат. ПНР 43660 (1961); РЖХим., 1962, 1К67.
272. *Опаловский А. А., Галкин Н. П., Сейфуллина И. И., Середенко В. А., Барчук Е. И.* Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 983.
273. JANAF Thermochemical Tables. Midland (Michigan), 1971.
274. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд. ВИНТИ, 1966, вып. II.
275. *Sawamoto H., Oki T., Tanikawa J.* Mem. Fac. Engng, Nagoja Univ., 1962, v. 14, № 1—2, p. 209.
276. *Morano S. J., Simons G. F., Epstein A., Ray R. H.* Пат. США 3205035 (1965); РЖХим., 1965, 17Л26.
277. *Габриелова М. Г.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1961, т. 6, с. 352.
278. *Лопаткина Г. А., Закутинский В. Л., Колосова Т. Н., Грибанов Г. М.* Тез. докл. IV Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1975, с. 106.
279. *Desmarquest L.* Франц. пат. 1360330 (1963); РЖХим., 1965, 17Л115; С. А., v. 61, 129801.
280. *Лукина А. А., Ольховая Л. А., Икрами Д. Д., Рейтеров В. М., Парамзин А. С.* Ж. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 332.
281. *Икрами Д. Д., Вольнец Ф. К., Черневская Э. Г., Орипов С., Парамзин А. С., Лосева И. П.* Тез. докл. IV Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1975, с. 101.
282. *Петрова Е. П., Скворцова Г. Ф., Стасиневич Д. С.* Ж. прикл. химии, 1967, т. 15, с. 435.
283. *Авдулов Г. И., Антипенко Г. Л., Цветкова Л. А.* Тез. докл. V Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1978, с. 21.
284. *Cunningham G. L.* Пат. США 3119654 (1961); С. А., 1964, 60, 8929.
285. *Ray A., Mitra G. J.* Indian Chem. Soc., 1958, v. 35, p. 677.
286. *Augustyn W., Firlus L., Frackowiak B.* Przem. Chem., 1961, t. 40, s. 255.
287. *Harder A.* Пат. ГДР 3438 (1953); РЖХим., 1955, 7853.
288. *Harder A., Schulze R.* Пат. ГДР 4711 (1953); РЖХим., 1955, 16799.
289. *Augustyn W., Lugowska M.* Пат. ПНР 30164, 30165 (1955); РЖХим., 1959, 5299, 8835.
290. *Tarbuton G., Farr T. D., Jones T. M.* Пат. США 2981597 (1961); РЖХим., 1962, 19К74.
291. *Калач В. С.* Авт. свид. СССР 220970 (1966); Бюл. изобр., 1968, № 21.
292. *Кожевников Л. Д., Велешко Н. А., Спиринов С. Н., Раков Э. Г.* Ж. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 3386.
293. *Hancock R. D.* Пат. США 3107188 (1963); С. А., 1964, v. 60, 2428.
294. *Riedl H. J., Dahmlos J.* Пат. США 3005685 (1961); С. А., 1962, v. 56, 13807.

295. Riedl H. J., Dahmlos J., Пат. ФРГ 1042550 (1961); С. А., 1960, в. 54, 23229.
296. Гуревич С. М., Босак Л. И. Автоматич. сварка, 1965, т. 17, № 11, с. 47.
297. Галкин В. П., Демур В. И., Кожевников Л. Д., Майоров А. А., Раков Э. Г., Су-дариков Б. Н., Середенко В. А., Шапиро П. И., Милехин В. И. Авт. свид. СССР 497237 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 48.
298. Опланчик В. Я., Шапиро П. И., Гусаков Э. Г., Нестеров Ю. В., Милехин В. И., Бибики Г. В., Стояновская А. А., Смирнов И. П., Архарова И. И., Раков Э. Г. Авт. свид. СССР 514772 (1974); Бюл. изобр., 1976, № 19.
299. Успенский В. В., Орел М. А., Нестерова М. С., Польшковский В. С., Соколов В. А., Рейтеров В. М., Трофимова Л. М. Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1975, с. 183.
300. Сафронов Г. М., Попов В. В. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1972, т. 8, с. 387.
301. Dixon P. J. Council Sci. Ind. Research, 1946, в. 19, р. 311.
302. Наркевич И. П., Мурашкевич А. П. В сб.: Химия и химическая технология, Минск: Вышэйш. школа, 1977, вып. 12, с. 41.
303. Балицкий В. С. В сб.: V Всесоюз. совещ. по росту кристаллов, т. 2. Тбилиси, 1977, с. 81.
304. Fringeli W., Glass E., Erlenmeyer T. Chimia, 1968, в. 22, р. 186.
305. Grunze H., Grunze J. Bull. Soc. chim. France, 1968, num spec., р. 1675; РЖХим., 1969, 2В72.
306. Михайлов М. А., Эзов Д. Г. В сб.: Физико-химические методы исследования и анализа солей, минералов и сплавов, ч. I. Владивосток: Изд. ДВНЦ АН СССР, 1972, с. 105.
307. Карлсон О. Н., Шмидт Ф. А. В кн.: Редкоземельные металлы/Под ред. Ф. Х. Спеддинга, А. Х. Даана. Пер. с англ. под ред. Е. М. Савицкого. М.: Металлургия, 1965, с. 97.
308. Walker J., Olson E. US AEC Report IS-2, 1959.
309. Марковский Л. Я., Песина Э. Я. Тез. докл. III Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Одесса: Изд. АН СССР, 1972, с. 104.
310. Марковский Л. Я., Песина Э. Я., Омельченко Ю. А. Ж. неорг. химии, 1971, т. 16, с. 330.
311. Бацанова Л. Р., Харченко Л. Ю., Подберезовская Н. В., Байдина И. А. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1974, т. 10, с. 1979.
312. Sorenhafer D. US AEC Report NYO-5027, 1943, Decl. 1957; Nucl. Sci. Abstr., 1957, в. 11, 9696.
313. Bartholome F. A., Pedregal J. D., Tunon G. Пат. ФРГ 1098498 (1957); С. А., 1960, в. 56, 11228.
314. Pedregal J. D., Tunon G., Bartholome F. A. Пат. ФРГ 1139105 (1962); С. А., 1963, в. 58, 3129.
315. van Impe J. Chem. Eng. Progr., 1954, в. 50, р. 230.
316. Malý P. Jaderná energie, 1958, t. 4, s. 9.
317. Decroly C., Tutgat D., Gerard J. Energie nucleaire, 1957, t. 1, р. 155.
318. Лопаткина Г. А., Колосова Т. Н., Вандышева Т. Н., Грозных М. А. Авт. свид. СССР 202906 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 20.
319. Chandler J. A., Drago R. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, в. 21, р. 283.
320. Колосова Т. Н., Лопаткина Г. А., Грозных М. А. Ж. прикл. химии, 1972, т. 45, с. 2399.
321. Закутинский В. Л., Колосова Т. Н., Вайсбейн М. М., Грибанов Т. М., Лопаткина Г. А. Тр. Уральск. научно-исслед. хим. ин-та, 1974, № 84, с. 104.
322. Yeatts L. B., Rainey W. T. US AEC Report ORNL-TM-1292, 1965.
323. Kuznetsov V. A. J. Crystal Growth, 1968, в. 3—4, р. 405.
324. Опаловский А. А. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1962, № 4, с. 123.
325. Дудин А. С., Опаловский А. А., Новоселова М. М., Раков Э. Г. Тр. МХИ им. Д. И. Менделеева, 1977, вып. 97, с. 86.
326. Heitmann H. G., Ziel W. Пат. ФРГ 1133960 (1962); С. А., 1962, в. 57, 13495.
327. Оно Т., Арамаки М., Судзукаваути К. Яп. пат. 54—23878 (1979).
328. Beaver W. W., Luytman V. B. Пат. США 3123438 (1964); С. А., 1964, в. 60, 11661; РЖХим., 1966, 17Л26.
329. Ягодин Г. А., Раков Э. Г., Громов Б. В. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1977, вып. 97, с. 3.
330. Ross J. F., Sloyer H. W. Шведск. пат. 140783 (1953); РЖХим., 1955, 21660.
331. Ross J. F., Sloyer H. W. Пат. ФРГ 925344 (1955); РЖХим., 1956, 55033.
332. Kern S., Raccach P. M. J. Phys. Chem. Solids, 1965, в. 26, р. 1625.
333. Wilkinson C. J. J. Chem. Soc., 1951, р. 2726.
334. Haendler H. M., Johnson F. A., Crockett D. S. J. Amer. Chem. Soc., 1958, в. 80, р. 2662.
335. Crockett D. S. Ibid., 1960, в. 82, р. 4158.
336. Adamec Z. Пат. ЧССР 118466 (1966); РЖХим., 1968, 22Л55.
337. Brzyska W., Cygan J. Zesz. Nauk. Pol. Sl. Chemia, 1980, № 96, s. 171.
338. Ross H. H. Пат. США 3357788 (1965); РЖХим., 1969, 3Л194.
339. Раков Э. Г., Велешко И. А., Кожевников Л. Д., Шапиро П. И., Гусаков Э. Г., Милехин В. И. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, с. 289.
340. Augustyn W., Dziegielska M., Kossuth A., Librant Z. J. Fluor. Chem., 1978, в. 12, р. 281.

341. Шапиро Л. Д., Позин М. Е., Зинюк Р. Ю., Гаркун В. К., Колпаков Ю. А. В кн.: Межвуз. сб. научн. тр. Ленингр. технол. ин-та, 1980, № 4, с. 118.
342. Sugimoto I. Яп. пат. 7515 (1957); С. А., v. 53, 1656.
343. Augustyn W., Kossuth A. Пат. ПНР 56335 (1968); С. А., 1959, v. 70, 116723.
344. Вольфович С. И., Худолей И. П., Богуславский И. М., Казакова С. Б., Богданова Н. С. Авт. свид. СССР 189809 (1965); Бюл. изобр., 1967, № 1.
345. Mockrin I. Пат. США 2687341 (1954); С. А., 1955, 4954.
346. Tarbutton G. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 1525.
347. Kiddle G. E. Пат. США 3525584 (1970); С. А., 1970, v. 73, 89655.
348. Тананаев И. В., Смышляев С. И. Тр. Уральск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 1957, № 69, с. 101.
349. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю., Куприянова И. Н. Ж. прикл. химии, 1968, т. 41, с. 2352.
350. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. Тез. докл. III Всесоюзн. симпозиума по химии неорганических фторидов. Одесса: Изд. АН СССР, 1972, с. 121.
351. Crzedzicki K., Dobrowolski J., Pielak A., Warachim H. Zesz. Nauk. Pol. Sl. Chemia, 1980, № 96, s. 5.
352. Тuroва Н. Я., Новоселова А. В., Семененко К. Н. Ж. неорг. химии, 1956, т. 1, с. 2567.
353. Beckert W. F., Dengel O. H., McKain R. W. Пат. США 3734863 (1971); С. А., 1973; v. 79, 33198.
354. Rehim A. M. A. Proc. Europ. Symp. on Thermal Analysis (Salford, 1976). London e. a., 1976, p. 340.
355. Kryowski M. Roczn. Chem., 1968, t. 42, s. 2031.
356. Портнова Н. Л., Тавровская А. Я., Бабенко Н. Ф., Брусенцев Ф. А., Красильникова И. Г., Абашкина Т. Ф., Масленников Б. М. Тез. докл. IV Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1975, с. 71.
357. Портнова Н. Л., Абашкина Т. Ф., Дорошина Т. В., Винник М. М., Масленников В. М., Сохлаков А. И., Красильникова И. Г. Деп. ОНИИТЭХим., № 725—76, 1976.
358. Петров М. Р., Рослякова О. Н., Блау Т. В., Кругляков А. А. Ж. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 1917.
359. Funk H., Böhlend H. Z. anorg. allgem. Chem., 1964, B. 334, № 3—4, s. 155.
360. Yuza R., Sievers R. Ibid., 1968, B. 363, № 5—6, s. 258.
361. Yung W., Yuza R. Ibid., 1973, B. 399, № 2, s. 129.
362. Yuza R. Naturwiss., 1966, B. 53, № 21, s. 551.
363. Рычагов А. В., Королев Ю. М., Джетымов А. М. и др. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, с. 1928.
364. Горячкин Ю. Н., Зайцев В. А., Коцарь М. Л., Сенин В. Н., Громов Б. В. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1970, вып. 67, с. 76.
365. Громов Б. В., Маринина Л. К., Раков Э. Г., Сударилов Б. Н. Авт. свид. СССР 451621 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 44.
366. Kruij C. G. de J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 6247.
367. House J. E., Engel D. A. Thermochim. acta, 1983, v. 66, p. 343.
368. Mootz D., Poll W. Z. Kristallogr., 1982, B. 159, S. 96.
369. Thourey J., Bendaoud S., Perachon G. J. Fluor. Chem., 1983, v. 23, p. 331.
370. Полешко Г. Д., Володкович Л. М., Петров Г. С., Вечер Р. А. Расширенные тезисы докл. IX Всесоюзн. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тбилиси, 1982, с. 65.
371. Володкович Л. М., Полешко Г. Д., Петров Г. С., Вечер Р. А. Вестн. Белорус. ун-та, 1983, сер. 2, № 2, с. 8.
372. Гордиенко П. С., Буланова С. Б., Мельниченко Е. И., Фадеев С. В. В кн.: Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь, 1983, с. 61.
373. Leblanc M., Ferey G., Calage Y., De Pape R. J. Solid State Chem., 1983, v. 47, p. 24.
374. Leblanc M., Ferey G., Calage Y., De Pape R. Proc. II Europ. Conf. on Solid State Chemistry. Veldhover, 1982, Amsterdam, 1983, p. 599.
375. Ferey G., Leblanc M. J. Fluor. Chem., 1983, v. 23, p. 463.
376. Chaudhuri M. K., Dasgupta H. S., Roy N. Indian J. Chem., 1981, v. 20A, p. 1227.
377. Икрами Д. Д., Левина Н. Н., Охунов Р. Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1983, т. 19, с. 1549.
378. Druzina B., Slivnik J., Zemva B. Vestn. Slov. kem. društva. 1983, v. 30, № 3, p. 267.
379. Vani B. R., Rao U. R. K., Venkateswarlu K. S., Gokhale A. S. Thermochim. acta, 1982, v. 58, p. 87.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Институт химии ДВНЦ  
АН СССР, Владивосток