

# УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXIX

1960 г.

Вып. 6

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФТОРИДА ХЛОРА

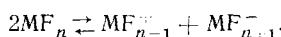
*Ю. Д. Шишков, А. А. Опаловский*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	760
2. Методы получения трифторида хлора . . . . .	761
3. Физические свойства трифторида хлора . . . . .	762
4. Химические свойства трифторида хлора . . . . .	766

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Успешное развитие химии фтора позволило получать элементарный фтор в больших количествах, что способствовало изучению физических и химических свойств ряда неорганических фторидов. Среди последних большой теоретический и практический интерес представляют галогениды фтора. Как показали Эмелеус и Вульф<sup>1</sup>, галогенофториды являются ионизирующими растворителями, диссоциирующими по уравнению:



Эти вещества, следовательно, представляют собой кислотно-основные растворители.

Рассмотрение галогенофторидов как самоионизирующих растворителей позволяет объяснить их физические и химические свойства. Следует отметить, что значительные экспериментальные трудности, возникающие при работе с этими весьма реакционноспособными веществами, не позволяли надежно определить их физические константы. Это стало возможно лишь в последнее время в связи с усовершенствованием техники эксперимента. В табл. 1 приведены некоторые физические свойства известных галогенофторидов (для сравнения данные приводятся и для элементарного фтора) <sup>2-41</sup>.

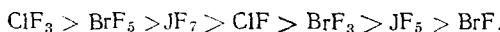
**ТАБЛИЦА 1**

*Некоторые физические свойства галогенофторидов и фтора*

Галогено-фториды	Температура плавления, °К	Температура кипения, °К	Теплота образования, ккал/моль	Электропроводность при 25°, ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	Константа Труттона	Содержание фтора, %	Плотность при 25° г/см <sup>3</sup>
ClF <sub>3</sub>	196,84	284,79	37,9±1,0	3,10 <sup>-9</sup> (0°)	20,8	61,62	1,8094
ClF	119	172	13,3±2,1	—	28,0	34,86	—
BrF <sub>5</sub>	212,7	313,94	—	9,1·10 <sup>-8</sup>	23,2	54,28	2,460
BrF <sub>3</sub>	281,93	398,83	75	8,0·10 <sup>-3</sup>	25,7	41,60	2,8030
BrF	240	293	18,4±0,5	—	20,5	19,19	—
JF <sub>7</sub>	278	277	—	—	<26,4	51,15	2,75
		(сублим.)					
JF <sub>5</sub>	282,61	373,64	204,7	5,4·10 <sup>-6</sup>	27,2	42,79	3,19
F <sub>2</sub>	55	86	—	—	—	100,0	—

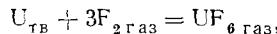
Все галогенофториды являются энергичными фторирующими агентами, именно с этой точки зрения и интересно рассмотрение их химических свойств. Несмотря на то, что в ряде случаев известна лишь каче-

ственная характеристика галогенофторидов как фторирующих агентов, представляется возможным по реакционной способности расположить их в ряд:



Наибольшей реакционной способностью из всех известных галогенофторидов обладает трифторид хлора.

Практическое значение галогенофторидов обусловлено их применением в качестве фторирующих агентов для получения ряда высших фторидов<sup>21-24</sup> и прежде всего для получения гексафторида урана при регенерации ядерного горючего<sup>25-28</sup>. Атомные реакторы не обеспечивают полноты сжигания горючего. Отсюда следует, что для полного использования ядерного горючего необходимо несколько циклов сжигания и промежуточных циклов регенерации. Наиболее удобен при регенерации ядерного горючего метод фракционной перегонки. Причиной этого является как хорошо разработанная технология фракционной перегонки, так и возможность регенерации урана непосредственно в виде  $\text{UF}_6$ . Последнее очень выгодно в тех случаях, когда регенерированный уран должен направляться на диффузионную установку для обогащения<sup>26</sup>. Существенные различия в летучести ряда фторидов продуктов деления от летучести гексафторида урана позволяют легко осуществить очистку продукта методом фракционной перегонки<sup>26, 27</sup>. Первоначальные попытки фторирования металлического урана элементарным фтором не дали достаточно удовлетворительных результатов, так как отвод большого количества тепла, выделяющегося при гетерогенной реакции:



весьма затруднителен и реакция фактически не регулируется. Практическое разрешение этой проблемы было найдено при применении жидких фторирующих агентов, каковыми являются галогенофториды. Последние весьма удобны по температурным пределам нахождения в жидком состоянии (см. табл. 1).

Всем вышесказанным объясняется тот большой интерес, который проявляется в последнее время к галогенофторидам. Имеющиеся обзоры<sup>29-34</sup> по трифториду хлора содержат материал, который значительно устарел в связи с интенсивным исследованием этого соединения в последнее время. Ни в одном обзоре не рассматривается материал по изучению систем на основе трифторида хлора, так как эти исследования проведены и опубликованы в печати в последнее время в связи с работой второй Международной Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии<sup>35</sup>. Рассмотрению физических и химических свойств трифторида хлора — наиболее реакционноспособного из всех известных галогенофторидов — посвящен настоящий обзор.

## 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИФТОРИДА ХЛОРА

Трифторид хлора  $\text{ClF}_3$  впервые был получен в 1930 г. Руффом и Кругом<sup>15, 36</sup>. Получение  $\text{ClF}_3$  было осуществлено в аппаратуре, ранее применявшейся для синтеза монофторида хлора  $\text{ClF}$ <sup>15, 36</sup>. Предварительно очищенные газообразные фтор и хлор подавались в нагретый медный реактор, где в результате реакции образовывались моно- и трифторид хлора. После реактора устанавливались три приемника (первые два из кварцевого, а третий из обычного стекла). Первый приемник выдерживался при  $-70^\circ$  и служил для конденсации  $\text{ClF}_3$ ; второй, предназначенный для улавливания  $\text{ClF}$ , охлаждался до  $-150^\circ$ ; третий помещался в жидкий воздух для вымораживания избытка фтора. Для защиты от атмосферной влаги после третьего приемника присоединялась медная или стеклянная трубка, наполненная прокаленным фторидом калия.

Имеющийся литературный материал по методам получения  $\text{ClF}_3$  фактически ограничивается рассмотренной выше работой<sup>15</sup>. В более поздних работах имеются лишь указания на некоторые усовершенствования процесса синтеза  $\text{ClF}_3$ .

Так, например,  $\text{ClF}_3$  был получен в результате взаимодействия фтора и хлора в никелевом реакторе при  $280^\circ$ <sup>2,13</sup>. В Германии, во время второй мировой войны было организовано опытно-промышленное производство  $\text{ClF}_3$  для применения в качестве зажигательного вещества. Метод получения сводился к нагреванию смеси фтора и хлора с никелевым катализатором<sup>37</sup>.

Приводятся также некоторые сведения по синтезу  $\text{ClF}_3$  на опытной полупромышленной установке, изготовленной из монель-металла<sup>38</sup>. Согласно указаниям авторов<sup>38</sup>,  $\text{ClF}_3$  получался в результате смешения стехиометрических количеств фтора и хлора с последующим нагреванием смеси до  $300^\circ$ . Продукты реакции конденсировались в спиральном конденсаторе и затем поступали в приемник. Трифторид хлора можно сконденсировать и хранить длительное время в стальных баллонах<sup>38</sup>.

Кроме никеля и монель-металла, при получении  $\text{ClF}_3$  возможно также применение меди в качестве конструктивного материала<sup>15</sup>.

### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФТОРИДА ХЛОРЯ

Трифторид хлора при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ, молекулярный вес которого равен 92,457.

В наиболее ранних работах, посвященных  $\text{ClF}_3$ , приведены следующие значения температуры плавления этого соединения:  $-83^\circ$ <sup>15</sup> и

$-82,6^\circ$ <sup>39</sup>; эти величины оказались ошибочными, в дальнейшем было показано, что  $\text{ClF}_3$  плавится при  $-76,32 \pm 0,05^\circ$ <sup>2</sup>. К этому выводу авторы<sup>2</sup> пришли в результате обработки своих экспериментальных данных по температурам плавления трех образцов  $\text{ClF}_3$ , содержащих 0,04, 0,3 и 1,8 моль. % примесей (рис. 1).

Температуру кипения  $\text{ClF}_3$  впервые определили Руфф и Круг<sup>15</sup> на основании эмпирически выведенного уравнения зависимости давления пара  $\text{ClF}_3$  от температуры:

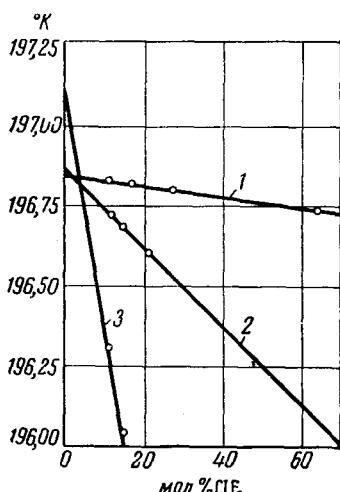
$$\lg P_{mm} = 7,42 - \frac{1292}{T}$$

Она составила  $11,3^\circ$ . Приводятся также значения температуры кипения  $\text{ClF}_3$ , равные  $12,1^\circ$ <sup>39</sup> и  $12,0 \pm 0,1^\circ$ <sup>16</sup>. В более поздней работе<sup>2</sup> давление пара  $\text{ClF}_3$  в зависимости от температуры выражается уравнением:

$$\lg P_{mm} = 7,3671 - \frac{1096,917}{t + 232,75}$$

Рис. 1. Определение температуры плавления трифторида хлора различной степени чистоты. Примеси: 1 — 0,004 моль%; 2 — 0,3 моль%; 3 — 1,8 моль%

Температура кипения  $\text{ClF}_3$ , определенная по этому уравнению, равна  $11,75^\circ$ . Указанная величина является средней между значениями, приведенными выше. Данные по давлению пара  $\text{ClF}_3$  представлены на рис. 2. Константа Труттона, согласно уравнению, выведенному Руффом и Кругом<sup>15</sup>, равна  $20,8 \text{ кал}/\text{град} \cdot \text{моль}$ . Шмитц и Шумахер<sup>40</sup> принимают значение константы Труттона равным  $24,1 \text{ кал}/\text{град} \cdot \text{моль}$ . Авторы<sup>40</sup> не указывают, однако, каким образом она получена.



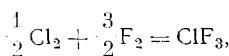
Критическая температура  $\text{ClF}_3$ , определенная разными авторами, близка к  $154^{\circ}\text{C}$ ,  $174^{\circ}\text{C}$ ; вычисленное критическое давление равно  $57 \text{ atm}^2$ .

Измерения теплоемкости  $\text{ClF}_3$  проводились при температуре от  $14^{\circ}\text{K}$  до точки кипения<sup>2</sup>. Экспериментальные значения теплоемкости твердого и жидкого  $\text{ClF}_3$  представлены в табл. 2.

Следует отметить, что приведенные в табл. 2 данные для теплоемкости жидкого  $\text{ClF}_3$  были скорректированы с учетом теплоемкости насыщенного пара по методу Ходжа<sup>41</sup>.

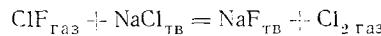
Теплоту образования  $\text{ClF}_3$  можно найти из теплоты образования  $\text{ClF}$  и теплоты реакции:

$\text{ClF} + \text{F}_2 = \text{ClF}_3$ , определение которой независимыми методами дало следующие значения:  $27,0 \pm 1,5$ ;  $26,5 \pm 0,5$  и  $25 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ <sup>42, 43</sup>. Гринвуд<sup>31</sup> за наилучшее значение теплоты реакции между фтором и монофторидом хлора принимает величину  $26,5 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ . Из этой величины и теплоты образования  $\text{ClF}$  ( $12,3 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ )<sup>44</sup> можно найти теплоту образования газообразного  $\text{ClF}_3$  из элементов:



которая равна  $38,8 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ .

Другие данные для теплоты образования  $\text{ClF}_3$  были получены посредством комбинации данных Шмитца и Шумахера<sup>42</sup> для реакции:



с данными для подобной же реакции с  $\text{ClF}_3$ . В зависимости от величины теплоты образования  $\text{ClF}$  получены два значения для теплоты образования  $\text{ClF}_3$ :  $32,1$  и  $36,3 \text{ ккал/моль}$ <sup>20</sup>. Наиболее точным значением является  $37,9 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$ <sup>20</sup>.

ТАБЛИЦА 2  
Молярная теплоемкость трифторида хлора

Температура, $^{\circ}\text{F}$	Молярная теплоемкость, $\text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$	Температура, $^{\circ}\text{K}$	Молярная теплоемкость, $\text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$	Температура, $^{\circ}\text{K}$	Молярная теплоемкость, $\text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$
твердый		твердый		жидкий	
14,04	1,03	88,44	11,49	196,84	26,68*
16,60	1,50	95,62	12,03	202,76	26,76
20,10	2,13	103,44	12,47	204,83	26,78
25,88	3,36	111,35	13,03	207,69	26,81
32,59	4,75	126,54	14,16	216,53	26,94
40,67	6,22	141,87	15,28	219,84	26,96
45,88	7,05	156,22	16,28	226,95	27,05
56,27	8,39	171,20	17,36	237,83	27,22
62,07	9,07	180,60	18,04	248,6	27,38
67,82	9,60	184,96	18,46	259,30	27,61
78,96	10,62	196,84	19,48 <sup>a</sup>	269,86	27,84
				278,25	28,02

\* Величины получены экстраполяцией.

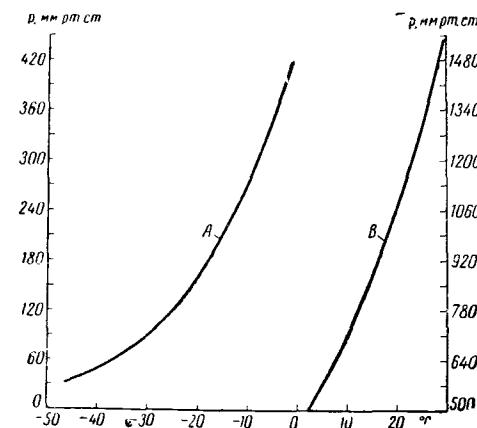


Рис. 2. Давление паров трифторида хлора от 0 до 1550 мм рт. ст.

Плотность жидкого  $\text{ClF}_3$  при температуре кипения, измеренная впервые Руффом с сотрудниками<sup>45</sup>, равна  $1,77 \text{ г/см}^3$ . Значительно более точные значения плотности даны в работе Бэнкса и Руджа<sup>16</sup>. Эти авторы изучали плотность жидкого  $\text{ClF}_3$  под давлением собственных паров в диапазоне температур от  $-5$  до  $+46^\circ$  и вывели следующую зависимость плотности жидкого  $\text{ClF}_3$  от температуры:

$$d_4^t = 1,8853 - 2,942 \cdot 10^{-3}t - 3,79 \cdot 10^{-6} \cdot t^2.$$

Вязкость жидкого  $\text{ClF}_3$  определили Бэнкс, Рудж и Девис<sup>46</sup>. Полученные значения приводятся в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3  
Вязкость жидкого трифтормида хлора

Температура, $^\circ\text{C}$	17,3	17,9	19,4	26,0	32,05	36,3	39,8	48,0
Вязкость, $\text{м.пуз}$	4,48	4,47	4,38	4,07	3,80	3,65	3,52	3,23
Температура, $^\circ\text{C}$	11,75	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	50,0
Вязкость, $\text{м.пуз}$	4,78	4,60	4,35	4,12	3,90	3,70	3,51	3,16

Поверхностное натяжение жидкого  $\text{ClF}_3$ , определенное методом поднятия жидкости в капилляре, выражается уравнением<sup>46</sup>:

$$\gamma = 26,7 - 0,16t \pm 0,2 \text{ дин/см}.$$

Роджерс и Гарвей<sup>47</sup>, изучая вязкость и поверхностное натяжение галогенофторидов, высказали предположение, что большое поверхностное натяжение объясняется наличием «фторных» связей, аналогичных водородным связям, причем роль протона водородной связи играет ион  $\text{F}^-$ . Интенсивность таких связей убывает в ряду:  $\text{BrF}_3 > \text{JF}_5 > \text{BrF}_5 > \text{ClF}_3$ .

Удельная электропроводность жидкого  $\text{ClF}_3$  при  $0^\circ$  равна  $3 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ <sup>31</sup>.

Первые измерения термического распада  $\text{ClF}_3$  были выполнены Шмитцом и Шумахером<sup>42</sup>. Реакция термического распада проводилась в никелевом сосуде, давление контролировалось при помощи чувствительного кварцевого

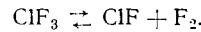
ТАБЛИЦА 4  
Значение  $K_p$  для реакции  
 $\text{ClF}_3 \rightleftharpoons \text{ClF} + \text{F}_2$

Температура, $^\circ\text{C}$	$K_p \cdot 10^{-4}$ , атм
180	0,069
200	0,212
220	0,63
250	2,98
500	24
350	143

ТАБЛИЦА 5  
Значения  $K_p$  для реакции  
 $2\text{ClF}_3 \rightleftharpoons (\text{ClF}_3)_2$

Температура, $^\circ\text{C}$	$K_p$ , атм
9,5	26,9
20,0	32,1
24,2	35,4

манометра. В табл. 4 приводятся значения констант равновесия при разных температурах для реакции:



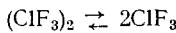
Степень отклонения  $\text{ClF}_3$  от законов идеального газа может быть объяснена ассоциацией трифтормида хлора<sup>40</sup>:  $2\text{ClF}_3 \rightleftharpoons (\text{ClF}_3)_2$ .

Был вычислен тепловой эффект этой реакции, равный при комнатной температуре  $3,3 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ <sup>40</sup>. Величины константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_{\text{ClF}_3}^2}{P_{(\text{ClF}_3)_2}}$$

представлены в табл. 5.

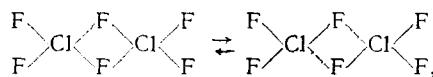
Пересчитанные  $K_p$  для обратной реакции:



соответственно равны:  $0,0372 \text{ атм}^{-1}$  при  $9,5^\circ$ ;  $0,312 \text{ атм}^{-1}$  при  $20^\circ$  и  $0,0283 \text{ атм}^{-1}$  при  $24,2^\circ$ .

Выводы об ассоциации  $\text{ClF}_3$  сделаны и на основании результатов изучения спектра комбинационного рассеяния газообразного и жидкого  $\text{ClF}_3$ <sup>43, 48, 49</sup>.

Изучение спектра ядерного магнитного резонанса<sup>50</sup> показало, что в молекулах  $\text{ClF}_3$  происходит обмен атомами фтора. Очевидно, этот обмен обусловлен наличием димерных ассоциаций



которые образуются из-за наличия незаполненных  $d$ -орбит атомов в молекулах. Обмен атомами фтора возможен не только между молекулами  $\text{ClF}_3$ , но и между молекулами  $\text{ClF}_3$ , с одной стороны, и молекулами  $\text{HF}$ ,  $\text{ClF}$  или  $\text{BrF}_3$ , с другой<sup>51</sup>.

Результаты определения термодинамических функций и оптические исследования легли в основу обсуждения строения молекулы трехфтористого хлора.

На основании исследования спектра комбинационного рассеяния Шефер и Вике<sup>43</sup> пришли к ошибочному выводу о том, что молекула  $\text{ClF}_3$  может быть представлена в виде модели симметричной пирамиды. Это неправильное заключение повторил в своем обзоре и Гринвуд<sup>31</sup>.

В настоящее время получены новые экспериментальные данные, позволяющие с достаточным основанием считать ошибочными утверждения о том, что молекула  $\text{ClF}_3$  построена по типу симметричной пирамиды.

На основании результатов изучения микроволнового спектра  $\text{ClF}_3$  Смит<sup>52, 53</sup> считает, что молекула  $\text{ClF}_3$  имеет ось симметрии  $C_2$  и является плоской. Полученные<sup>52, 53</sup> моменты инерции подтверждают такое строение и показывают, кроме того, что молекула, обладает несколько искаженной Т-образной структурой с одной короткой (1,598 Å) и двумя длинными (1,698 Å) Cl—F связями. Угол между различного рода связями равен 87°29'. По данным Бэрбанка и Бэнси<sup>54</sup>, эти величины соответственно равны: 1,621, 1,716 Å и 86°59'. Авторы<sup>54</sup> высказывают предположение, что структура  $\text{ClF}_3$  слоистая и образована плоскими треугольными молекулами, каждая из которых окружена четырнадцатью соседними. Сделанные заключения удовлетворительно согласуются с наличием сравнительно небольшого дипольного момента  $\text{ClF}_3$ .

Изучение инфракрасного спектра поглощения, спектра комбинационного рассеяния и спектра ядерного магнитного резонанса также подтвердило Т-образную структуру молекулы трифторида хлора<sup>50, 55</sup>.

Искаженная Т-образная структура молекулы  $\text{ClF}_3$  может рассматриваться как производная от модели тригональной бипирамиды<sup>34, 56</sup>. Атом хлора находится в центре бипирамиды, а атомы фтора расположены таким образом, что два из них помещаются в противоположных углах двух пирамид, а третий — в одном из углов треугольника, образуемого основаниями пирамид. Два остальных угла треугольника занимаются электронной парой атома хлора.

Такое строение молекулы  $\text{ClF}_3$  удовлетворительно объясняет способность  $\text{ClF}_3$  к димеризации. Мьютертис и Филлипс<sup>50</sup> считают, что диаметр получается вследствие образования мостиков из атомов фтора между двумя молекулами, причем электронные пары от атомов фтора занимают 3  $d$ -орбиты атомов хлора. Эта конфигурация может рассматриваться как производная октаэдрической системы  $Sp^3d^2$  с двумя электронными парами, занимающими две осевые позиции и поэтому конфигурация димера плоская. Повышенная устойчивость такой конфигурации является причиной способности  $\text{ClF}_3$  образовывать димеры.

Подобное же строение возможно и для молекулы трифторида брома<sup>57</sup>. Галогенофториды с пятью атомами фтора ( $\text{BrF}_5$  и  $\text{JF}_5$ ) образуют<sup>58–62</sup> четырехугольную бипирамиду, причем лишь один угол занят электронной парой. Галогенофториды с семью атмосферами фтора ( $\text{JF}_7$ ) не имеют углов, занятых электронными парами.

#### 4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФТОРИДА ХЛОРА

Своебразие свойств межгалогеновых соединений, на которые обратил внимание еще Менделеев<sup>63</sup>, обусловлено прежде всего тем, что они образованы атомами элементов, принадлежащих к одной и той же группе и подгруппе периодической системы. Это своеобразие особенно ясно выражено при рассмотрении свойств трифторида хлора — соединения двух стоящих рядом элементов одной подгруппы.

Химические свойства  $\text{ClF}_3$  рассматриваются с точки зрения его поведения как фторирующего агента. Трифторид хлора способен реагировать со всеми элементами, за исключением благородных газов, кислорода, азота и платины.

По данным Руффа и Круга<sup>15</sup>, некоторые металлы — калий, молибден, вольфрам, железо, осмий, иридий — горят в трифториде хлора. Натрий, магний, алюминий, серебро, цинк и олово при взаимодействии с  $\text{ClF}_3$  образуют фториды, нерастворимые в жидком  $\text{ClF}_3$ , — происходит пассивация металла. Однако при повышенной температуре эти металлы бурно реагируют с  $\text{ClF}_3$ .

Наиболее стойкими металлами по отношению к  $\text{ClF}_3$  являются: мягкая сталь (до 250°), медь (до 400°) и никель (до 750°)<sup>64</sup>. Объяснение этому следует искать в образовании защитных фторидных пленок, препятствующих разрушению металла.

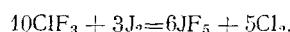
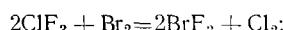
Трифторид хлора медленно действует на сухое кварцевое стекло и кварцевую вату, но в присутствии следов влаги они быстро разрушаются<sup>16, 46, 64</sup>.

Водород, кремний, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен и теллур воспламеняются при действии на них  $\text{ClF}_3$ . Состав продуктов реакции в большинстве случаев не был установлен.

Многие газы (сернистый газ, сероводород, аммиак) воспламеняются в  $\text{ClF}_3$ . При действии  $\text{ClF}_3$  на  $\text{SO}_2$  образуется тионил тетрафторид<sup>65, 66</sup>.

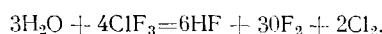
Взаимодействие между жидким  $\text{ClF}_3$  и галогенами ( $\text{Br}_2$  или  $\text{J}_2$ ) проходит с воспламенением и разбрзгиванием реагирующих соединений<sup>22</sup>.

Реакция идет по уравнениям:



Изучение этих реакций проводилось при постепенном введении одного из компонентов в другой с охлаждением реакционной массы и конденсацией продуктов.

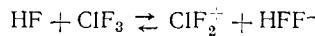
Трифторид хлора бурно реагирует с водой, реакция, возможно, протекает по схеме<sup>15</sup>:



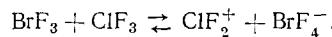
Водные растворы едких щелочей разлагают  $\text{ClF}_3$ . Руфф и Круг<sup>15</sup> применили эту реакцию при количественном анализе  $\text{ClF}_3$  для фиксации навесок. Серная и азотная кислоты энергично реагируют с  $\text{ClF}_3$ .

Изучение реакций изотопного обмена анионами фтора между молекулами  $\text{ClF}_3$ , с одной стороны, и молекулами  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{HF}$  — с другой, пока

зало, что обмен протекает по реакциям:



и



Не исключена возможность образования комплекса промежуточного типа. Обмен между парами HF и ClF<sub>3</sub> проходит через образование промежуточного комплекса состава ClF<sub>3</sub>·HF<sup>67</sup>. Это соединение не было, однако, обнаружено при изучении конденсированной системы ClF<sub>3</sub>—HF<sup>68,69</sup>. Комплекс ClH<sub>3</sub>·HF очень неустойчив и, возможно, в жидкой фазе присутствует в ничтожно малых количествах. Интересно отметить, что наличие аналогичного комплекса констатируется и для трифторида брома: BrF<sub>3</sub>·HF<sup>70</sup>.

Реакции изотопного обмена хлора в ClF<sub>3</sub> изучались при исследовании систем ClF<sub>3</sub>—Cl<sub>2</sub> и ClF<sub>3</sub>—ClF<sup>71</sup>.

Газообразный ClF<sub>3</sub> разлагается при облучении α-частицами. Основными продуктами разложения являются ClF и фтор. Расчет показывает, что одна молекула ClF<sub>3</sub> разлагается при поглощении газом 100 eV<sup>72</sup>.

Органические вещества, как правило, реагируют с ClF<sub>3</sub> с воспламенением<sup>42</sup>, в связи с чем процесс фторирования последних практически не поддается контролю.

При действии ClF<sub>3</sub> на органические вещества, растворенные во фторуглеродах<sup>73</sup>, четыреххлористом углероде<sup>74</sup> или безводном фтористом водороде<sup>75</sup>, реакция протекает сравнительно спокойно, что позволяет вести ее в жидкой фазе. При этом происходит замещение атомов водорода на фтор и хлор. При действии газообразного ClF<sub>3</sub> на бензол, толуол и этилен образуются продукты присоединения фтора, хлора и продукты замещения атомов водорода<sup>30, 76, 77</sup>.

Трифторид хлора находит большое применение, основанное на его способности при взаимодействии с металлами или их соединениями образовывать фториды.

По данным Попова и Кнудсона<sup>21</sup>, окислы лантана и лантанидов при действии на них газообразного ClF<sub>3</sub> превращаются во фториды. Степень фторирования окислов и скорость реакции уменьшаются с увеличением порядкового номера: окислы элементов от лантана до самария фторируются полностью до MeF<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превращается в GdF<sub>3</sub> на 80%, а выход ErF<sub>3</sub> составляет лишь 12%. Более тяжелые окислы (Tb—Lu) вообще не реагируют с ClF<sub>3</sub>. Окись иттрия реагирует с газообразным ClF<sub>3</sub> не до конца, реакция проходит только на 45%.

Николаев с сотрудниками<sup>22, 23, 24</sup> синтезировали ряд высших фторидов переходных элементов при помощи жидкого и газообразного ClF<sub>3</sub>. При взаимодействии V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> с жидким ClF<sub>3</sub> происходит воспламенение с распылением продуктов реакции. Результатом реакции являются пентафторид ванадия и гексафториды вольфрама и молибдена. В preparативном смысле более удобно применение для получения указанных высших фторидов трифторида брома или пентафторида йода, реакции с которыми (для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>) проходят менее энергично. В случае же ClF<sub>3</sub> более удобно его применение в газообразном состоянии. При действии газообразного ClF<sub>3</sub> на металлические ниобий, tantal и молибден образуются высшие фториды последних<sup>23, 24</sup>. Синтез NbF<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub> и MoF<sub>6</sub> приводился в кварцевой аппаратуре.

Реакция начинается без внешнего подогрева, металл сгорает в газообразном ClF<sub>3</sub>, продукт реакции отгоняется в кварцевый приемник, охлаждаемый твердой углекислотой. Скорость реакции легко регулируется мощностью потока струи газа. Очистка продукта от примеси

избытка  $\text{ClF}_3$  осуществляется методами дистилляции, дополнительного фторирования или же путем промывки продукта при температуре сухого льда жидким фтористым водородом. Такой путь синтеза практически применим для получения ряда высших фторидов.

Хюккель<sup>78</sup> получил  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{TiF}_3$ ,  $\text{PtF}_4$  и  $\text{PbF}_3$  нагреванием металлов с  $\text{ClF}_3$  в автоклаве.

При действии  $\text{ClF}_3$  на  $\text{Co}_2\text{O}_3$  образуется трифторид кобальта<sup>79</sup>. Хлориды калия, кобальта, никеля и серебра превращаются трифторидом хлора в соответствующие фториды<sup>79, 80, 81</sup>.

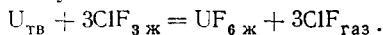
Большой интерес представляет взаимодействие металлического урана с  $\text{ClF}_3$  (как в жидком, так и в газообразном состоянии), который наряду с другими известными галогенофторидами выступает в качестве фторирующего агента при регенерации ядерного горючего<sup>25, 28, 82–86</sup>.

Поведение  $\text{ClF}_3$  как растворителя легче всего понять, исходя из кислотно-основной теории неводных растворителей<sup>13, 30, 31</sup>. Ион фтора играет роль, аналогичную протону, а именно — присоединение иона фтора эквивалентно потере протона. Фторирование происходит как в газообразной, так и в жидкой фазе.

Стейн и Фогель<sup>86</sup> рассматривали вопрос фторирования с точки зрения реакционной способности металлического урана в различных чистых галогенофторидах и в смесях. Опыты ставились таким образом, что представлялось возможным наблюдать реакцию как в жидкой, так и в газообразной фазах. Во всех случаях уран подвергался фторированию с образованием гексафторида урана.

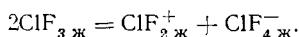
В случае газообразного  $\text{ClF}_3$  реакция протекает со взрывом. При этом выделяется очень большое количество тепла ( $2,2 \cdot 10^3$  ккал/кг)<sup>25</sup>, отвод которого практически невозможен.

При действии жидкого  $\text{ClF}_3$  на металлический уран последний превращается в  $\text{UF}_6$  по следующей схеме:

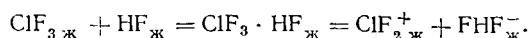


Использование жидкого  $\text{ClF}_3$  имеет ряд преимуществ: 1) обеспечивается высокая степень фторирования при средних температурах и давлениях; 2) облегчается вопрос хранения и транспортировки фторирующего реагента; 3) разрешается проблема отвода тепла.

Однако в силу того, что  $\text{ClF}_3$  является плохим акцептором ионов фтора, его реакционная способность в жидкой фазе по отношению к металлам сравнительно невелика (скорость реакции  $\text{U}_{\text{тв}} + 3\text{ClF}_{3\text{ж}}$  равна при  $30^\circ$   $2,5 \cdot 10^{-8}$  моля урана на 1 см<sup>2</sup> поверхности металла в секунду)<sup>72</sup> и не соответствует практическим целям. Безводный фтористый водород, растворяясь в  $\text{ClF}_3$ , увеличивает скорость реакции<sup>87</sup>. Бернхардт, Барбер и Густинсон<sup>72</sup> объясняют механизм данного процесса следующим образом: чистый  $\text{ClF}_3$  в слабой степени подвергается ионизации:



Анион  $\text{ClF}_4^-$  неустойчив, что препятствует процессу самоионизации  $\text{ClF}_3$ . Электропроводность  $\text{ClF}_3$  при  $0^\circ$ , как уже отмечалось выше, составляет  $3 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Эта величина близка к величине для жидкого аммиака, который ведет себя как ионизирующий растворитель. Однако для этих соединений имеется значительное различие в диэлектрических постоянных ( $\text{NH}_3$  22 при  $-34^\circ$ ;  $\text{ClF}_3$  4,304 при  $25^\circ$ <sup>34</sup>). Добавление фтористого водорода повышает электропроводность раствора, поскольку это способствует образованию более устойчивого бифторидного аниона<sup>72</sup>:

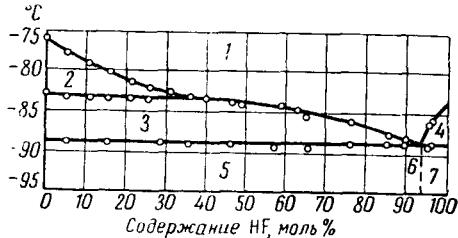


Соединение  $\text{ClF}_3 \cdot \text{HF}$  было идентифицировано в газовой фазе Пемслером и Смитом<sup>67</sup>. Авторы<sup>72</sup> предполагают, что повышенная активность

$\text{ClF}_3$  при добавлении фтористого водорода обусловлена увеличением концентрации иона  $\text{ClF}_2^+$ .

Сказанное выше объясняется важность исследования системы  $\text{ClF}_3-\text{HF}$ , которое было проведено для равновесия твердое тело — жид-

Рис. 3. Равновесие твердое тело — жидкость для системы  $\text{ClF}_3-\text{HF}$ : 1 — раствор  $\text{ClF}_3-\text{HF}$ ; 2 — твердый  $\text{ClF}_3$  ( $X-\text{II}$ ) + раствор; 3 — твердый  $\text{ClF}_3$  ( $X-\text{I}$ ) + раствор; 4 — твердый  $\text{HF} +$  раствор; 5 — твердый  $\text{ClF}_3$  ( $X-\text{I}$ ) + эвтектика; 6 — эвтектика; 7 — твердый  $\text{HF} +$  эвтектика



кость в широком диапазоне концентраций (0—100% HF) Мак-Гиллом, Вендольковским и Барбером<sup>68</sup>. Система  $\text{ClF}_3-\text{HF}$  простого типа с одной эвтектической смесью, содержащей 7,5 моль %  $\text{ClF}_3$  и имеющей т. пл.  $-88,8^\circ$  (рис. 3). Термин «мольный» применяется равнозначно «формулому весу», хотя известно, что фтористый водород должен быть ассоциирован в системах такого типа<sup>72</sup>.

Авторы<sup>68</sup> отмечают наличие энантиотропии  $\text{ClF}_3$  при  $-83,1^\circ$ , значительные отклонения от законов идеального газа и отсутствие образования комплексных соединений в изучаемой системе.

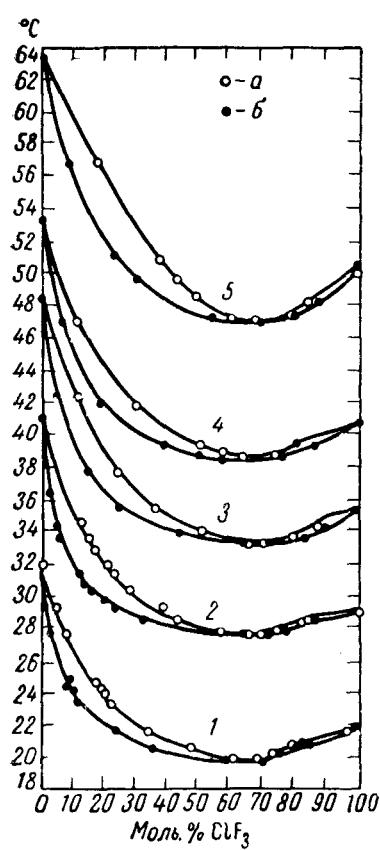


Рис. 4

Рис. 4. Равновесие жидкость — газ для системы  $\text{ClF}_3-\text{HF}$ . Давление, мм рт. ст. для: 1 — 1150; 2 — 1530; 3 — 1900; 4 — 2280; 5 — 3040. а — пар, б — жидкость

Рис. 5. Равновесие твердое тело — жидкость для системы  $\text{ClF}_3-\text{UF}_6$ . 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая; 3 — идеальная

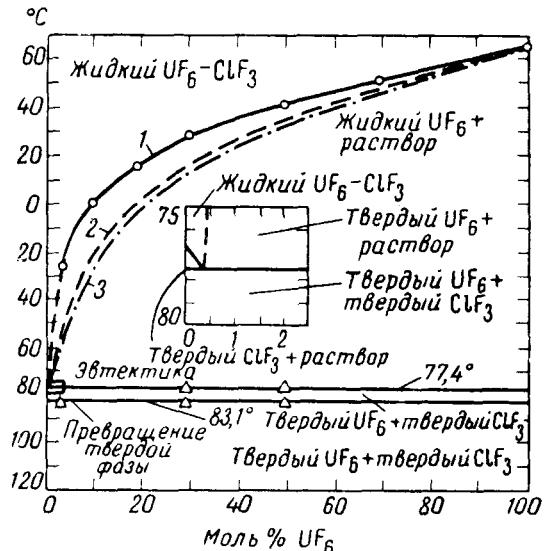


Рис. 5

Равновесие жидкость — газ для системы  $\text{ClF}_3-\text{HF}$  измерялось при общем давлении 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 4,0 атм<sup>68, 69</sup>. Система дает азеотропную смесь при содержании 67 моль %  $\text{ClF}$  и 38 моль % HF, состав

которой не зависит от давления (см. рис. 4). Близость этого состава к составу соединения  $\text{HF} \cdot 2\text{ClF}_3$  случайна, несмотря на обнаружение в газовой фазе соединения  $\text{HF} \cdot \text{ClF}_3$ . Точка плавления для системы  $\text{ClF}_3 - \text{HF}$  также не указывает на наличие такого соединения. Температура кипения азеотропа при изученных давлениях лежит в интервале от 19,9 до 47,1°.

Равновесие твердое тело — жидкость — газ для системы  $\text{ClF}_3 - \text{UF}_6$  изучено Вендельковским и Барбером<sup>88</sup>; Бернхардтом, Дэвисом и Мак-Гилом<sup>35</sup>; Элисом и Джонсоном<sup>89</sup>. Система простого типа с эвтектической смесью, содержащей 0,4 моль %  $\text{UF}_6$  и имеющей т. пл. — 77,4° (см. рис. 5). В системе не обнаружено образования соединений. Равновесие жидкость — газ для системы  $\text{UF}_6 - \text{ClF}_3$  исследовано при давлениях: 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 атм (см. рис. 6). Система не дает соедине-

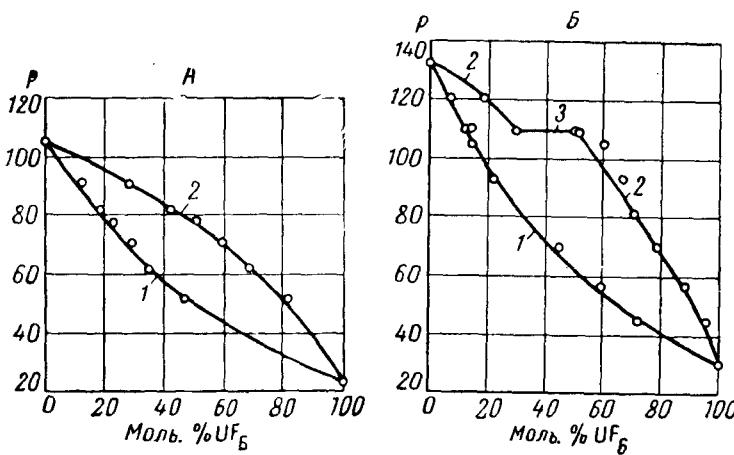


Рис. 6. Равновесие жидкость — газ для системы  $\text{ClF}_3 - \text{UF}_6$ .  
1 — пар; 2 — жидкость. А — при 67°; Б — при 75°

ний  $\text{UF}_6$  с  $\text{ClF}_3$  даже при более высоких давлениях, нет азеотропных смесей. При 67° компоненты системы полностью смешиваются, а при 75° появляется область ограниченной смешиваемости в пределах 0,3—0,5 моль %  $\text{UF}_6$ .

Рассмотрение системы  $\text{ClF}_3 - \text{UF}_6$  (жидкость — газ) показывает, что при давлении выше 2,5 атм возможно полное отделение  $\text{ClF}_3$  от гексафторида урана методом фракционной дистилляции без выпадения последнего в виде твердой фазы<sup>72, 90</sup>. Фракционная дистилляция при давлениях ниже 2,5 атм усложняется образованием твердого  $\text{UF}_6$ .

Полное исследование тройной системы  $\text{UF}_6 - \text{ClF}_3 - \text{HF}$ <sup>36, 91</sup> (см. рис. 7) было проведено на основании исследования систем  $\text{ClF}_3 - \text{HF}$ <sup>68, 69</sup>,  $\text{ClF}_3 - \text{UF}_6$ <sup>35, 88, 89</sup> и  $\text{UF}_6 - \text{HF}$ <sup>92, 93</sup>.

Равновесия твердое тело — жидкость и жидкость — газ исследованы в интервале от —100 до +100°. Тройная система  $\text{UF}_6 - \text{ClF}_3 - \text{HF}$  простого типа с одной эвтектикой, имеющей т. п. — 91° при составе: 19,5 моль %  $\text{ClF}_3$ ; 80,5 моль %  $\text{HF}$  и менее 0,2 моль %  $\text{UF}_6$ . Ограниченнная смешиваемость для двух жидкостей, насыщенных гексафторидом урана, существует при температуре ниже 53°.

При этой температуре (состав 13 моль %  $\text{ClF}_3$ , 38 моль %  $\text{HF}$  и 49 моль %  $\text{UF}_6$ ) две частично смешивающиеся жидкости становятся полностью смешивающимися. Основные особенности равновесия жидкость — газ для системы  $\text{UF}_6 - \text{ClF}_3 - \text{HF}$ <sup>35, 72, 91, 93</sup> были выведены на основании изучения трех двойных систем, являющихся составными данной тройной системы. Система не имеет азеотропа, хотя возможно его

существование при составе смеси 67 моль %  $\text{ClF}_3$  и 33 моль % HF с бинарным азеотропом системы  $\text{UF}_6$ —HF.

Рассмотренный выше материал исчерпывает имеющиеся литературные данные по исследованию систем на основе трифторида хлора, которые фактически ограничены лишь системами, в состав которых входят

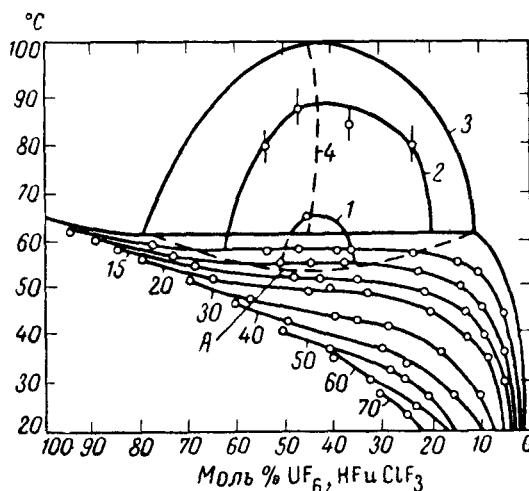


Рис. 7. Равновесие твердое тело — жидкость — газ для системы  $\text{UF}_6$ — $\text{ClF}_3$ —HF.  
1 — 10,0 моль %  $\text{ClF}_3$ ; 2 — 5,0 моль %  $\text{ClF}_3$ ;  
3 — 0,0 моль %; A — тройная сингулярная точка

гексафторид урана и фтористый водород. Отсутствуют аналогичные исследования систем для других высших фторидов, изучение которых представило бы, несомненно, большой теоретический и практический интерес.

Трудности экспериментальной работы с трифторидом хлора обусловили недостаточную изученность этого соединения до последнего времени. Особенно слабо изучены его химические свойства. Последние годы характеризуются интенсивным изучением трифторида хлора — соединения, имеющего огромное теоретическое и практическое значение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Emeleus, A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1949**, 2865.
2. J. W. Grisard, H. A. Beinhardt, G. D. Oliver, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5725 (1951).
3. O. Ruff, F. Laas, Ztschr. anorg. u. allgem. chem., **183**, 214 (1929).
4. M. T. Rogers, J. L. Spiers, J. Phys. Chem., **60**, 1462 (1956).
5. G. D. Oliver, J. W. Grisard, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2705 (1952).
6. O. Ruff, A. Bräida, Ztschr. anorg. u. allgem. chem., **214**, 81 (1933).
7. O. Ruff, R. Keim, там же, **193**, 176 (1930).
8. M. T. Rogers, J. L. Spiers, H. B. Thompson, M. B. Panish, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4843 (1954).
9. M. G. Evans, E. Warhurst, E. Whittle, J. Chem. Soc., **1950**, 1524.
10. R. K. Steunenberg, R. C. Vogel, J. Fischer, J. Ann. Chem. Soc., **19**, 1320 (1957).
11. A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1951**, 231.
12. M. T. Rogers, J. L. Spiers, M. B. Panish, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3288 (1956).
13. A. A. Banks, H. J. Emeleus, A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1949**, 2861.
14. M. T. Rogers, J. L. Spiers, M. B. Panish, H. B. Thompson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 936 (1956).
15. O. Ruff, H. Krug, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem., **190**, 270 (1930).
16. A. A. Banks, A. J. Rudge, J. Chem. Soc., **1950**, 191.
17. A. A. Banks, J. J. Maddock, там же, **1955**, 2779.
18. L. Stein, R. C. Vogel, W. H. Ludewig, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4287 (1954).

19. A. A. Woolf, J. Greenwood, J. Chem., Soc., **1950**, 2200.
20. W. H. Evans, T. R. Munson, D. D. Wagman, Journal of Research of National Bureau of Standards, **55**, № 3, 2614 (1955).
21. A. J. Porov, G. E. Knudson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3921 (1954).
22. Н. С. Николаев, В. Ф. Суховеров, Buletinul Institutului Politehnic, Din Iasi, serie Noua, **3**, 61 (1957).
23. Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев, А. А. Опаловский, Ж. неорг. хим., **3**, 1731 (1958).
24. Н. С. Николаев, А. А. Опаловский, там же, **4**, 1174 (1959).
25. Х. Х. Хаймен, Р. Г. Фогель, Д. Д. Кац, Химия ядерного горючего, ГНТИХЛ, М., 1956, стр. 189.
26. R. K. Steineberg, R. C. Vogel, Fluoride volatility processes for spent reactor fuels, USA, Доклад № 2388, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
27. R. K. Steineberg, J. Fischer, R. Vogel и др., Recent development in fluoride volatility processing of reactor fuels, USA, Доклад № 539, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
28. W. R. Page, C. J. Rasey, E. I. Goodman, C. H. Scarlett, Chem. Engng. Progr., **51**, № 12, 566 (1955).
29. J. W. Mellor, Comprehensive Treatise on chemistry, **II**, 113. (1946).
30. A. G. Sharp, Quart. Rev., **4**, 115 (1950).
31. И. Н. Гринвуд, Усп. химии, **22**, 445 (1953).
32. Д. Саймонс (ред.), Фтор и его соединения, ИЛ, Москва, 1956, т. 2, стр. 36—44.
33. Д. А. Фиалков, Межгалоидные соединения, Изд. АН УССР, Киев, 1958, стр. 29—44.
34. Н. С. Clark, Chem. Rev., **58**, 869 (1958).
35. Н. А. Bernhardt, E. J. Barber, W. Davis, R. M. McGile, Basic studies of the separation of uranium hexafluoride from mixtures containing chlorine trifluoride and hydrogen fluoride, Доклад № 332, представленный США на Вторую Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
36. O. Ruff, E. Ascherl, Ztschr. anorg. chem., **176**, 258 (1928).
37. Химия фтора, Сборник 1, ИЛ, 1948, стр. 207.
38. F. R. Lowdermilk, J. Chem. Eduk., **52**, 205 (1951).
39. O. Ruff, Ztschr. angew. chem., **46**, 739 (1938).
40. H. Schmitz, H. I. Shumacher, Ztschr. Naturforsch., **2a**, 363 (1947).
41. H. F. Hoge, Journal of Research of the National Bureau of Standards, **36**, 111 (1946).
42. H. Schmitz, H. I. Shumacher, Ztschr. Naturforsch., **2a**, 362 (1947).
43. K. Schäfer, E. Wicke, Ztschr. Electrochem., **52**, 205 (1948).
44. A. D. Caunt, F. R. Barrow, Trans. Faraday Soc., **46**, 154 (1950).
45. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, Ztschr. anorg. allg. chem. **207**, 46 (1932).
46. A. A. Banks, A. Davis, A. I. Rudge, J. Chem. Soc., **1953**, 732.
47. M. T. Rogers, E. E. Garver, J. Phys. Chem., **62**, 952 (1958).
48. E. A. Jones, T. F. Parkinson, R. B. Murray, J. Chem. Phys., **17**, 501 (1949).
49. M. T. Rogers, H. Tompson, J. L. Speirs, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4841 (1954).
50. E. L. Muettterties, W. D. Phillips, там же, **79**, 322 (1957).
51. A. N. Hammer, J. Inorg. and Nucl. Chem., **9**, 98 (1959).
52. D. F. Smith, Physic Review, **86**, 608 (1952).
53. D. F. Smith, J. Chem. Phys., **21**, 609 (1953).
54. R. D. Burbank, F. N. Bensey, там же, **21**, 602 (1953).
55. H. H. Claassen, B. Weinstock, J. G. Malm, там же, **28**, 285 (1958).
56. R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, Quart. Revs. (London), **11**, 339 (1957).
57. D. W. Magnusson, J. Chem. Phys., **27**, 223 (1957).
58. T. G. Burke, E. A. Jones, там же, **19**, 1611 (1951).
59. H. S. Gutowsky, C. J. Hoffmann, там же, **19**, 1259 (1951).
60. C. V. Stephenson, E. A. Jones, там же, **20**, 1830 (1952).
61. R. C. Lord, M. A. Lynch, W. C. Schumb, E. J. Slowinski, J. Am. Chem. Soc., **72**, 522 (1950).
62. R. L. Scott, J. Chem. Phys., **18**, 1420 (1950).
63. Д. И. Менделеев, Основы химии, Изд. 13, М.—Л., 1947, стр. 350.
64. Дж. Саймонс (ред.), Фтор и его соединения, ИЛ, Москва, 1953, т. I, стр. 168.
65. W. Hüskel, C. A., **43**, 6793d (1949); **44**, 4359 (1950).
66. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, ГНТИХЛ, Москва, 1956, стр. 170.
67. J. P. Remsler, D. F. Smith, J. Chem. Phys., **22**, 1834 (1954).
68. R. M. McGill, W. S. Wendolkowski, E. J. Barber, J. Phys. Chem., **61**, 1101 (1957).
69. M. T. Rogers, I. L. Speirs, M. B. Panish, там же, **61**, 366 (1957).
70. H. M. Haendler, S. W. Bukota, B. Millard, E. I. Goodman, L. Littman, J. Chem. Phys., **22**, 1939 (1954).
71. M. T. Rogers и др., Nucl. Sci. Abstracts, **13**, № 5, 353 (1959).
72. Н. А. Bernhardt, F. J. Barber, R. A. Gustison, Ind. Eng. Chem., **51**, № 2, 179 (1959).

73. H. J. Emeleus, *Nature*, **165**, 224 (1950).
74. H. R. Leech, R. L. Burnett, *Англ. пат.* **633**, 678, Dec., 19 (1949); *C. A.*, **45**, 3588h (1951).
75. F. R. Lowdermilk, R. G. Danehower, H. C. Millor, *J. Chem. Educ.*, **28**, 249 (1951).
76. J. E. Ellis, W. K. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3608.
77. J. T. Barr, S. Katz, *Anal. Chem.*, **25**, 619 (1953).
78. W. Hückel, *Nachr. Akad. Wiss. Gottingen, Math. Phys. Klasse*, 1946, стр. 36.
79. Г. С. Бус, Д. Т. Пинкстон, *Сб. Фтор и его соединения*, ИЛ, М., 1953, т. I, стр. 163.
80. E. G. Rochow, J. Kukin, *J. Chem. Soc.*, **74**, 1625 (1952).
81. A. G. Sharpe, H. J. Emeleus, *там же*, **1948**, 2135.
82. Г. Т. Сиборг, И. И. Кац, *Актиниды*, перев. с англ., ИЛ, 1955, стр. 127.
83. В. Мечам, Р. Линматайнен, П. Кесси, В. Сифельдт, *Атомная техника за рубежом*, Атомиздат, 1958, № 3, стр. 48.
84. C. M. Nicholls, R. Spence, *Nuclear Power*, **2**, № 12, 152 (1957).
85. E. L. Anderson, *Chem. Engin. Progr.*, **53**, № 6, 19 (1957).
86. L. Stein, R. Vogel, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, № 3, 418 (1956).
87. E. J. Barber, H. A. Bernhardt, R. A. Guertison и др., *Progr. Nuclear Energy*, ser. 3, 1, 281 (1956).
88. W. S. Wendolkowski, E. J. Barber, *J. Phys. Chem.*, **62**, 750 (1958).
89. J. E. Ellis, K. D. Johnson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **6**, 194 (1958).
90. J. E. Ellis, L. H. Brooks, K. D. Johnson, *там же*, **6**, 199 (1958).
91. G. P. Rutledge, W. Davis, *J. Phys. Chem.*, **63**, 166 (1959).
92. G. P. Rutledge, R. L. Larry, W. Davis, *там же*, **57**, 541 (1953).
93. R. L. Jarry, G. E. Hale, F. D. Rosen, W. Davis, *там же*, **57**, 905 (1953).

Ин-т неорганической химии  
Сибирского отд. АН СССР