

УДК 546.161.1

ФТОРОГАЛОГЕНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. А. Опаловский

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1673
II. Фторохлораты щелочных металлов	1678
1. Дифторохлораты (I) щелочных металлов	1678
2. Тетрафторохлораты (III) щелочных металлов	1680
III. Фтороброматы щелочных металлов	1685
1. Тетрафтороброматы (III) щелочных металлов	1686
2. Гексафтороброматы (V) щелочных металлов	1689
IV. Фторонодаты щелочных металлов	1690
1. Тетрафторонодаты (III) щелочных металлов	1690
2. Гексафторонодаты (V) щелочных металлов	1692
V. Фторополигалогенаты щелочных металлов	1695

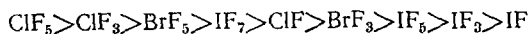
I. ВВЕДЕНИЕ

Для фтора известны соединения со всеми элементами. Исключением до недавнего времени являлись благородные газы, однако успехи химии неорганических фторидов последних лет обеспечили возможность синтеза фторидов и этих элементов в индивидуальном состоянии^{1, 2}. Интерес к фтору объясняется в значительной степени его особым «крайним» положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, необычайной химической активностью. Чрезвычайно сильная окислительная способность фтора обусловила его широкое применение при получении соединений многих элементов в высших валентных состояниях³⁻⁷. Эти соединения, в свою очередь, являются практически важными веществами, используемыми во многих областях новой техники, прежде всего в технологии переработки ядерного горючего⁸⁻¹⁰.

Сильными, но значительно уступающими элементарному фтору фторирующими агентами являются некоторые высшие фториды, представляющие собой твердые вещества. В качестве примера можно назвать дифториды серебра и ртути¹¹⁻¹³, трифториды кобальта и марганца^{11, 14-16}, тетрафторид свинца¹⁷ и другие¹⁸⁻²².

Представителями наиболее интересного класса неорганических фторидов с точки зрения необычности соединений и сильной реакционной способности являются соединения фтора с другими галогенами. Эти соединения сравнительно легко синтезировать, многие из них при обычных условиях являются жидкостями, и все они выступают в качестве весьма

мощных фторирующих агентов. Фториды галогенов по их реакционной способности можно расположить в ряд:



Реакционная способность трифторида хлора почти приближается к таковой для элементарного фтора, а с некоторыми неорганическими и органическими веществами ClF_3 реагирует даже более энергично²³. Так, например, ещё до открытия фторидов галогенов было замечено, что прибавление небольших количеств хлора к фтору повышает активность последнего²⁴. Несомненно, это связано с образованием фторидов хлора.

Пентафторид хлора ClF_5 был получен в чистом виде только в 1966 г.²⁵, его химические свойства не изучены, а окислительная способность, ввиду отсутствия экспериментальных данных, может быть представлена лишь исходя из общих закономерностей ряда активности фторидов галогенов. Однако вполне очевидно, что ClF_5 — наиболее мощный окислитель, чрезвычайно активный фторирующий агент, приближающийся по этим свойствам к элементарному фтору.

Трифторид хлора, как и фтор, способен окислять многие металлы до их высшей валентности, но он имеет очень важное преимущество по сравнению с элементарным фтором, заключающееся в удобстве обращения, сравнительной легкости хранения и возможности транспортировки продукта и его использования в жидком состоянии. Трифторид хлора превращает хлорид и фторид серебра в дифторид и дифторид кобальта — в трифторид^{26, 27}, а эти соединения, в свою очередь, как уже отмечалось выше, являются одними из наиболее энергичных используемых твердых фторирующих агентов. Не только многие переходные металлы, но также и окислы полностью превращаются в высший фторид при действии на них трифторидов хлора или брома^{28–32}.

Отмеченным выше объясняется тот повышенный интерес, который характерен по отношению к химии фторидов галогенов. Методы их синтеза, физические и химические свойства изучаются весьма интенсивно, и по этим вопросам опубликован ряд обширных обзоров^{20–23, 33–37}.

Не вызывает сомнения, что неорганические фториды, возможно, несколько и уступающие по окислительной способности элементарному фториду и фторидам галогенов, но являющиеся в обычных условиях твердыми веществами, представляют большой практический интерес и могут найти широкое применение как мощные фторирующие агенты. С этой точки зрения весьма перспективными соединениями являются фторогалогенаты щелочных металлов, наиболее активные из которых синтезированы буквально в последние два-три года и химия которых получила огромное развитие в наши дни.

В табл. 1 приведены все известные в настоящее время фторогалогенаты щелочных металлов, здесь же для сравнения приведены данные для фторидов галогенов и элементарного фтора.

Следует отметить, что наиболее перспективными с точки зрения использования в качестве высокоэффективных фторирующих агентов явились бы фторофтораты щелочных металлов, т. е. соединения типа $\text{M}[\text{F}(\text{F}_2)]$, где М — щелочной металл, однако неоднократные попытки синтезировать подобные соединения до настоящего времени оканчивались неудачей^{38–45}. Тем не менее подобные соединения хлора, брома и иода известны, выделены в индивидуальном состоянии и в достаточной степени подробно изучены; их устойчивость увеличивается в ряду $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ ^{46–50}.

ТАБЛИЦА 1

Условия синтеза и некоторые физические свойства фторогалогенатов щелочных металлов, фторидов галогенов и элементарного фтора

Соединение	Содержание фтора, вес. %	Реакция синтеза	Температура синтеза, °C	Температура плавления, °C	Температура разложения, °C
NaClF ₂	39,38	NaF + NOClF ₂ = NaClF ₂ (?) + NOF	150	—	—
KClF ₂	33,75	MF + NOClF ₂ = MClF ₂ + NOF	150	—	237
RbClF ₂	23,90	или	25—230	—	248
CsClF ₂	18,41	MF + ClF = MClF ₂	175	—	262
KClF ₄	50,46	MF + ClF ₃ = MClF ₄	100	—	~200
RbClF ₄	38,58	или	90—300	~100—200	~250—300
CsClF ₄	31,10	MCl + 2F ₂ = MClF ₄	25	—	~350—400
NH ₄ ClF ₄	58,69	NH ₄ F + ClF ₃ = NH ₄ ClF ₄ (?)	120	—	~0÷5
NaBrF ₄	42,48	NaF + BrF ₃ = NaBrF ₄	120	—	80
KBrF ₄	38,97	MF + BrF ₃ = MBrF ₄	—	~330	~330
RbBrF ₄	31,48	или	90—250	—	>330
CsBrF ₄	26,32	MBr + 2F ₂ = MBrF ₄	25	—	>330
NH ₄ BrF ₄	43,70	NH ₄ F + BrF ₃ = NH ₄ BrF ₄ (?)	140	—	>0
NaBrF ₆	52,55	—	100	—	—
KBrF ₆	48,92	MF + BrF ₅ = MBrF ₆	100	—	—
RbBrF ₆	40,80	—	100	—	—
CsBrF ₆	34,88	—	100	—	>300
NH ₄ BrF ₆	53,80	NH ₄ F + BrF ₅ = NH ₄ BrF ₆ (?)	25	—	>0
KIF ₄	31,40	CH ₃ CN MF + IF ₃ = MIF ₄ или	—45	—	<70
RbIF ₄	26,35	MI + IF ₅ = MIF ₄ + I ₂ или	20	—	70
CsIF ₄	22,63	MI + 2F ₂ = MIF ₄	15—250	—	>120
KIF ₆	40,71	KF + IF ₅ = KIF ₆ или	100,5	~200	~200
		KNO ₃ + IF ₅ = KIF ₆ + ... или	100,5	—	—
		KF · HF + IF ₅ = KIF ₆ + ...	20	—	—
RbIF ₆	34,92	RbF + IF ₅ = RbIF ₆	100,5	—	—
CsIF ₆	30,50	CsF + IF ₅ = CsIF ₆ или	100,5	—	—
		CsI + 3F ₂ = CsIF ₆	15—250	—	—
NH ₄ IF ₆	44,03	NH ₄ F + IF ₅ = NH ₄ IF ₆ (?)	20	—	—
KICl ₃ F	6,50	2MF + I ₂ + 3Cl = 2MICl ₃ F	—	—	—
RbICl ₃ F	5,61	или	25	172	300
CsICl ₃ F	4,92	H ₂ O	—	194	300
NH ₄ ICl ₃ F	7,00	ICl ₃ + MF $\xrightarrow[pH < 7]{H_2O}$ MICl ₃ F	—	—	—
CsIBrF	5,30	CsF + IBr = CsIBrF	120	—	—
ClF	34,86	Cl ₂ + F ₂ = 2ClF	250—400	—154	—
ClF ₃	61,62	Cl ₂ + 3F ₂ = 2ClF ₃	250—400	—77	—
ClF ₅	72,80	ClF ₃ + F ₂ = ClF ₅	30	—93	—
BrF	19,19	Br ₂ + F ₂ = 2BrF	10	~—33	50
BrF ₃	41,60	Br ₂ + 3F ₂ = 2BrF ₃	15—50	7,9	—
BrF ₅	54,28	Br ₂ + 5F ₂ = 2BrF ₅	200	—61,7	>460
IF	13,02	CCl ₃ F IF ₃ + I ₂ $\xrightarrow{CCl_3F}$ 3IF	—78	—	>0
IF ₃	30,00	I ₂ + 3F ₂ = 2IF ₃	—78	—	>—35
IF ₅	42,79	I ₂ + 5F ₂ = 2IF ₅	20—25	9,6	>400
IF ₇	51,15	IF ₅ + F ₂ = IF ₇	250—300	5	—
F ₂	100,00	KF · 2HF: 2HF ₂ ⁻ + 2e = H ₂ + 4F ⁻ 2F ⁻ = F ₂ + 2e	100	—218	—

Очевидно, что существуют и аналогичные соединения фтора, однако, в соответствии с общей для галогенов тенденцией, фторофтораты щелочных металлов должны быть весьма неустойчивыми соединениями; по всей вероятности поэтому их синтез и выделение представляет значительные экспериментальные трудности, которые, к сожалению, до настоящего времени не преодолены.

Преимущества использования фторогалогенатов щелочных металлов как фторирующих агентов следующие: а) весьма высокая окислительная способность рассматриваемых соединений, значительно превышающая таковую для всех известных твердых фторирующих агентов; б) возможность проведения реакций при повышенных температурах без развития высокого давления в замкнутой системе, а значит, осуществление процесса фторирования в сравнительно простом аппаратурном оформлении; в) применение более чистых фторирующих агентов, чем в случае использования для тех же целей элементарного фтора или фторидов галогенов; г) удобство обращения с твердыми веществами; д) осуществление полного фторирования (благодаря использованию более высоких температур) тех соединений, для которых это невозможно в случае применения, например, фторидов галогенов.

Подтверждением последнего являются данные табл. 2, в которой приведены соединения, фторирующиеся лишь частично трифторидом

ТАБЛИЦА 2

Фторирование некоторых окислов тетрафтороброматом (III) калия

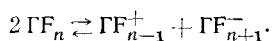
Соединение	Температура фторирования, °C	Время полного фторирования, часы	Соединение	Температура фторирования, °C	Время полного фторирования, часы	Соединение	Температура фторирования, °C	Время полного фторирования, часы
Nd ₂ O ₃	350	1	ZrO ₂	350	1	NiO	500	2
CeO ₂	350	1	MnO ₂	500	1	Fe ₂ O ₃	500	5
ThO ₂	400	2	Al ₂ O ₃	400	1	CaO	500	16

брома даже в очень жестких условиях. В случае же применения тетрафторобромата (III) калия KBrF₄ реакция проходит до конца за сравнительно короткое время⁵¹.

Кроме возможности использования фторогалогенатов щелочных металлов в качестве фторирующих агентов, интересны также упоминания о перспективности их применения в аналитических целях для определения кислорода, а также в изотопной геологии для удаления кислорода из минералов⁵¹.

Фторогалогенаты щелочных металлов имеют не только большое практическое значение, но также представляют собой класс неорганических соединений, представляющий значительный теоретический интерес.

Установлено^{52, 53}, что фториды галогенов являются ионизирующими растворителями, диссоциирующими по уравнению



Следовательно, эти вещества — кислотнo-основные растворители, и их поведение легче всего понять, исходя из кислотнo-основной теории неводных растворителей^{33, 52-59}. Фторид-ион играет роль, аналогичную протону, а именно, присоединение фторид-иона эквивалентно потере протона.

Рассматривая фториды галогенов как ионизирующие растворители, легко показать, что определенные группы соединений будут реагировать в них как кислоты и основания, а следовательно, возможна реализация соединений как с катионом GF_{n-1}^+ , так и с анионом GF_{n+1}^- . Первые являются кислотами, вторые — основаниями. Осуществление синтеза подобных комплексных соединений является прямым доказательством

механизма самоионизации фторидов галогенов, а всестороннее исследование этих соединений позволяет в значительной степени расширить наши знания по комплексной химии соединений, содержащих комплексный ион, полностью построенный из галогенов.

Известно большое количество кислот с комплексным катионом GF^{+}_{n-1} ⁶⁰⁻⁷².

В случае комплексного аниона известны основания для элементов первой и второй групп, причем наиболее широко представлены именно соединения с щелочными металлами и, прежде всего, с калием, рубидием и цезием, в меньшей степени — с натрием и аммонием.

До настоящего времени не выделены в индивидуальном состоянии фторогалогенаты лития, однако высказаны предположения о возможности их существования, но в крайне неустойчивом состоянии; это вполне объяснимо малым радиусом катиона, создающего вокруг себя сильное электрическое поле, координирующего наиболее электроотрицательные лиганды комплексного аниона и тем самым разрушающего последний.

Для щелочноземельных металлов известны соединения с кальцием, стронцием и барием. Не синтезированы до настоящего времени основания с бериллием и магнием. Это также, вероятно, объясняется стерическими факторами.

Известны также комплексные соединения, где в качестве катиона выступают Ag^{+} , NO^{+} и NO_2^{+} ^{33, 72-75}.

Следует отметить сравнительную легкость получения комплексных соединений KF , RbF и CsF в сравнении с другими фторидами щелочных и щелочноземельных элементов. Интересно, что аналогичная закономерность характерна и для аниона ClF_3O^{-} ⁷⁶.

В случае щелочного металла малого размера более устойчивы фторогалогенаты, содержащие более крупный галоген. Это обстоятельство находится в соответствии с общим правилом, определяющим устойчивость полигалогенатов ⁷⁷: симметрия, наличие катиона с большим молярным объемом, расположение большого электроположительного атома в центре аниона, при остальных электроотрицательных атомах.

С этой точки зрения понятно, почему фториды рубидия и цезия легче превращаются в гексафторобромат (V) MBrF_6 ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$), чем в тетрафторохлорат MClF_4 ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) и почему не существует тетрафторохлората (III) натрия NaClF_4 , но обнаружены небольшие количества тетрафтороброма (III) натрия NaBrF_4 .

Многие проблемы, относящиеся к фторогалогенатам щелочных металлов, остаются до настоящего времени нерешенными, имеющиеся сведения обычно ограничены чисто экспериментальными данными.

Первой серьезной и удачной попыткой обобщения работ по фторогалогенатам щелочных металлов явился обзор Степина, Плющева и Факеева ⁷⁵, однако авторы, рассматривая вообще аниногалогенаты щелочных металлов, не смогли, конечно, достаточно широко и полно обобщить результаты исследования именно фторогалогенатов. Кроме того, бурное развитие именно этой отрасли неорганической химии привело к тому, что многие наиболее интересные и важные данные явились результатом исследования самого последнего времени и, естественно, не отражены в упоминаемом обзоре ⁷⁵.

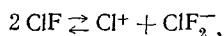
Предметом настоящего обзора является рассмотрение методов синтеза и физико-химических свойств фторогалогенатов щелочных металлов — соединений, наиболее интересных теоретически и наиболее важных практически с точки зрения возможности их использования в качестве весьма эффективных твердых фторирующих агентов.

II. ФТОРОХЛОРАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Первые сведения о получении фторохлоратов щелочных металлов следует отнести к 1950 г., когда Бодэ³⁹⁻⁴⁰ установил, что при взаимодействии элементарного фтора с хлоридами или фторидами калия, рубидия и цезия образуются мощные фторирующие агенты, которым автор приписал формулу MF_x ($M=K, Rb, Cs$; $x \approx 3$). Было высказано предположение⁷⁸, что соединения этого типа могут иметь формулу $M[M^{III}F_4]$. Все эти данные не подтвердились в дальнейшем. Очевидно, в этом случае впервые были получены тетрафторохлораты (III) калия, рубидия и цезия $MSiF_4$, сильно загрязненные исходными фторидами. При химическом анализе синтезированных соединений не был обнаружен хлор; это легко объяснимо тем, что тетрафторохлораты (III) при взаимодействии с водой образуют хлорат-, и не хлорид-ион. Последнее экспериментально было доказано более чем через десять лет^{79, 80}, и, таким образом, достоверные данные по фторохлоратам щелочных металлов, методам их синтеза и свойствам относятся к публикациям последних трех — пяти лет.

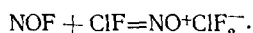
1. Дифторохлораты (I) щелочных металлов

Монофторид хлора ClF весьма незначительно ионизован в растворе, согласно уравнению:



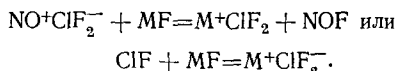
что подтверждается очень низкой электропроводностью жидкого ClF ⁵². Однако в настоящее время синтезированы соединения, содержащие как катион Cl^+ ⁶⁵, так и анион ClF_2^- ^{81, 82}.

Комплексное соединение с анионом ClF_2^- впервые удалось получить в 1965 г. по реакции нитрозилфторида с монофторидом хлора⁸¹:



Дифторохлорат (I) нитрозила $NOClF_2$ устойчив в твердом состоянии только при низких температурах.

Аналогичные соли, устойчивые при комнатной температуре, были синтезированы теми же авторами при замене катиона NO^+ на калий, рубидий и цезий⁸². Получение дифторохлоратов (I) калия, рубидия и цезия осуществлялось по двум возможным реакциям:



При получении дифторохлоратов (I) щелочных металлов были использованы различные режимы (температура, время реакции, давление). В качестве исходных веществ использовались соответствующие фториды, монофторид хлора и нитрозилфторид. Последний выступал, собственно говоря, в качестве катализатора реакции, обеспечивающего синтез $NO^+ClF_2^-$ и его дальнейшее взаимодействие с фторидом щелочного металла; при этом нитрозилфторид NOF вновь выделялся в свободном состоянии и, таким образом, не расходовался в процессе реакции. В некоторых опытах фторид цезия был предварительно обработан CF_3COCH_3 , что, однако, не улучшило прохождения реакции и в дальнейшем не использовалось.

Наилучшим методом синтеза дифторохлоратов (I) калия, рубидия и цезия оказалось непосредственное взаимодействие монофторида хлора

с соответствующим фторидом. Можно отметить, что чем выше давление и температура, тем полнее превращение фторида в дифторохлорат (I), однако ни в одном случае не было достигнуто 100%-ное превращение с получением чистого вещества (табл. 3). Дальнейшее же повышение тем-

ТАБЛИЦА 3

Синтез дифторохлоратов (I) калия $KClF_2$, рубидия $RbClF_2$ и цезия $CsClF_2$

Исходные вещества, моли			Температура, °C	Время реакции, часы	Давление при реакции, атм	Превращение исходной смеси в $MClF_2$, %	Рассчитано, %			Найдено, %		
Фторид	ClF	NOF					Металл	Cl	F	Металл	Cl	F
KF												
0,069	0,390	0,031	150	14	154,7	27	58,5	8,5	33,0	58,2	8,5	33,7
RbF												
0,047	0,200	0,047	25	24	77,3	49	68,1	10,9	21,0	68,1	10,8	20,7
0,036	0,220	—	230	60	91,4	73	61,4	16,3	22,4	60,6	15,0	22,3
0,028	0,240	0,015	230	60	112,5	87	57,4	19,4	23,2	58,2	8,2	22,4
CsF												
0,200	0,700	—	175	48	56,3	53	74,8	9,4	15,8	73,6	9,1	16,0
0,035	0,210	0,012	175	48	77,3	80	69,0	13,7	17,2	69,5	8,7	17,4

пературы, которое, казалось бы, должно сократить время реакции и обеспечить ее прохождение до конца, ограничено 230° (температурный предел термической устойчивости синтезируемых веществ).

Попытки получить дифторохлораты (I) лития и натрия аналогичным методом при температурах от 25 до 150°, при давлениях порядка 140 атм не привели к успеху. В продуктах реакции не было обнаружено хлора, а рентгенографическое исследование не показало наличия иных веществ, кроме исходного фторида.

Фторид аммония не реагирует с газообразным ClF^{83} , а использование высоких температур и давлений не было предпринято, но и это, вероятно, не дало бы положительного эффекта, так как если дифторохлорат (I) аммония и существует, то только при низких температурах.

Дифторохлораты (I) калия, рубидия и цезия — твердые белые соли со сравнительно высокой термической устойчивостью (температура разложения $KClF_2$ равна 237°, $RbClF_2$ 248° и $CsClF_2$ 262°). Уменьшение размера катиона и увеличение поляризации от Cs^+ к Li^+ соответствует устойчивости фторохлоратов (I) щелочных металлов. Как окислители и фторирующие агенты они несколько слабее соответствующих тетрафторохлоратов (III).

ИК спектроскопическое изучение дифторохлората (I) цезия ⁸² показало наличие полосы поглощения при 636 см^{-1} , что соответствует данным, полученным ранее для $NO^+ClF_2^-$ (635 см^{-1}) и отвечает асимметричному колебанию аниона ClF_2^- . Предполагается, что в дифторохлорате (I) нитрозила этот анион имеет линейную структуру. Подобная структура, вероятно, характерна для ClF_2^- и в дифторохлоратах (I) щелочных металлов.

Рентгенографическое исследование дифторохлоратов (I) калия, рубидия и цезия показало сильно интенсивные линии, соответствующие α -модификации примесного бифторида ⁸⁴, сам же дифторохлорат (I) имеет или слабо интенсивные линии, или же вообще рентгеноаморфен ⁸².

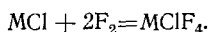
Данные ИК спектроскопии, подтверждающие линейную конфигурацию аниона ClF_2^- , могут быть объяснены одной из следующих моделей: а) гибридизационная модель⁸⁵, допускающая главным образом sp^3d -гибридизацию орбит атомов хлора, приводящую к тригональной бипирамиде с двумя атомами фтора в вершине, атомом хлора в центре и тремя свободными электронными парами в остальных углах; б) более вероятная модель молекулярной орбиты⁸⁵, включающая главным образом p_σ -атомные орбиты для образования полуионных связей.

В заключение следует отметить, что в настоящее время не известно ни одного дифторохлората (I) щелочного металла, полученного в чистом виде. Результаты химического анализа (табл. 3) рассчитаны по данным увеличения веса исходного материала и на основании предположения, что конечный продукт является смесью только двух веществ — фторида щелочного металла и соответствующего дифторохлората (I). Однако уже рентгенографические данные не подтверждают этого, обнаруживая наличие бифторида; кроме того, возможно определенное количество примесей за счет реакции со стенками сосуда. Поэтому такую химическую идентификацию нельзя признать достаточно достоверной. С другой стороны, термические данные, фторирующие свойства синтезированных смесей, а также данные ИК спектроскопии (полученные, к сожалению, только для CsClF_2) определенно характеризуют новые соединения как дифторохлораты (I) калия, рубидия и цезия.

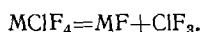
Несомненно, первоочередной задачей является установление путей либо отделения дифторохлората (I) от непрореагировавшего фторида, либо успешное проведение реакции до конца с получением чистого продукта. Только в этом случае можно говорить о дальнейшем надежном и всестороннем химическом и физико-химическом исследовании дифторохлоратов (I) щелочных металлов.

2. Тетрафторохлораты (III) щелочных металлов

В 1961 г. Эйспри, Маргрейв и Сильвертон⁷⁹, повторив опыты Боде^{39, 40}, показали, что при взаимодействии элементарного фтора с хлоридами калия, рубидия и цезия образуются не полифториды MF_x ($x \approx 3$), а тетрафторохлораты (III) в соответствии с уравнением реакции:



Так как реакция сильно экзотермична, то легко достигается температура, превышающая термическую устойчивость синтезированного тетрафторохлората (III) и разложение сопровождается выделением фторида:



Поэтому тетрафторохлораты (III) очень трудно получить в чистом виде, синтезированные вещества обычно содержат в виде примесей некоторое количество соответствующего фторида. Понижение же температуры синтеза приводит к тому, что реакция не проходит до конца, и в этом случае примесь является исходный хлорид.

Тетрафторохлораты (III) калия, рубидия и цезия синтезировали в температурном интервале $90-250^\circ$ ⁷⁹. Следует отметить, что Боде и Клеспер⁴³, одновременно Эйспри, Маргрейв и Сильвертон⁷⁸, повторив свои прежние опыты по фторированию элементарным фтором хлорида рубидия и проводя более всестороннюю идентификацию синтезированных веществ, практически отказались от первых выводов об образовании полифторидов^{39, 40} и пришли к заключению, аналогичному сделанному в работе⁷⁹. Авторы⁴³ выделили вещество состава Rb_3ClF_6 , в кото-

ром рентгенографически не было обнаружено фторида рубидия. Это соединение представляет собою двойную соль $2\text{RbF} \cdot \text{RbClF}_4$.

Келли, Пост и Мезон⁸⁰ исследовали реакцию хлоридов щелочных металлов с элементарным фтором в зависимости от температуры (до 300°) и давления (до 4000 атм). Взаимодействие KCl с фтором приводит к образованию тетрафторохлората (III) калия KClF_4 только при повышенных температурах и давлениях (табл. 4). При комнатной температуре, даже при давлении 4000 атм , только часть исходного KCl превращается в KF , а тетрафторохлорат (III) калия не образуется (табл. 4, опыт 1).

ТАБЛИЦА 4

Синтез тетрафторохлората (III) калия KClF_4 по реакции $\text{KCl} + 2\text{F}_2 = \text{KClF}_4$

№№ опытов	Максимальная температура, °C	Максимальное давление, атм	Данные химического анализа, вес. %			Состоит из соединений, вес. %		
			K	F	Cl	KCl	KF	KClF_4
1	25	4000	56,8	9,8	33,8	70,0	30,0	—
2	175	3600	42,9	39,8	17,3	8,7	35,4	55,9
3	300	2800	30,2	47,9	21,9	1,9	9,0	89,1
4	300	3400	28,4	50,3	21,3	—	9,6	90,4

Повышение температуры приводит к образованию KClF_4 , причем выход тем выше, чем выше температура и давление. При температуре 300° и давлении 3400 атм в конечном продукте полностью отсутствует исходное вещество, однако в качестве примеси сохраняется до 10% KF , и чистый KClF_4 получить не удастся (табл. 4, опыт 4).

Тетрафторохлорат (III) калия KClF_4 идентифицирован химически и рентгенографически. Для химической идентификации были определены общий хлор, общий фтор и калий. Расчет проводили по уравнениям:

$$\% \text{KF} = \left(\frac{\% \text{K}}{39,1} - \frac{\% \text{Cl}}{35,5} \right) \cdot 58,1$$

$$\% \text{KClF}_4 = \frac{1}{4} \left(\frac{\% \text{F}}{19,0} - \frac{\% \text{KF}}{58,1} \right) \cdot 150,6$$

$$\% \text{KCl} = \left(\frac{\% \text{Cl}}{35,5} - \frac{\% \text{KClF}_4}{150,6} \right) \cdot 74,6$$

Такая химическая идентификация, несомненно, не свободна от недостатков и, конечно, первоочередной задачей является получение чистого тетрафторохлората (III) калия.

Рентгенографическое исследование синтезированных веществ (табл. 4, опыты 3, 4) показало отсутствие KCl , наличие KF и новой фазы — KClF_4 .

При взаимодействии элементарного фтора с хлоридом рубидия (300° , 1500 атм) образовался белый порошок, содержащий 56,7% Rb , 30,9% F и 11,3% Cl . Эти данные, а также результаты рентгенографического анализа показывают, что при указанных условиях была синтезирована смесь состава $62,5\% \text{RbClF}_4 + 36,2\% \text{RbF}$.

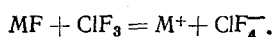
В результате взаимодействия элементарного фтора с CsCl (300° , 1250 атм) получен рентгеноаморфный порошок, химический анализ которого показал содержание 61,3% Cs , 28,3% F и 10,0% Cl (рассчитано

для состава CsClF_4 : 54,4% Cs, 31,1% F, 14,5% Cl), т. е., очевидно, и в этом случае получена смесь тетрафторохлората (III) цезия и фторида цезия.

Попытки получить тетрафторохлораты (III) натрия и лития, хотя бы в смеси с соответствующим фторидом, по реакции элементарного фтора с соответствующим хлоридом не увенчались успехом. Во всех случаях (даже при высоких температурах и давлениях) образовывались только фториды этих металлов. Также окончился неудачей опыт взаимодействия KF с элементарным фтором (300° , 3000 атм) с целью получения полифторида калия KF_n ($n > 1$).

Метод получения тетрафторохлоратов (III) щелочных металлов, основанный на реакции элементарного фтора с соответствующими хлоридами щелочных металлов при высоких температурах и давлениях, очень труден в экспериментальном оформлении и приводит к получению веществ с большим количеством примесей. Более перспективным представляется метод, основанный на использовании трифторида хлора ⁸⁶.

В результате сольволиза фторидов щелочных металлов в жидком трифториде хлора образуется соответствующий тетрафторохлорат (III). Процесс взаимодействия может быть описан уравнениями:



Самоионизация трифторида хлора приводит к образованию комплексного аниона ClF_4^- , который при взаимодействии со щелочным металлом образует основание M^+ClF_4^- .

Для реакции использовался трифторид хлора, не содержащий примесей F_2 , Cl_2 и ClF , а также фториды щелочных металлов высокой степени чистоты, предварительно прокаленные для удаления следов влаги. Синтезы осуществлялись в вакуумной системе, изготовленной из монель-металла и никеля. Полноту превращения фторида в тетрафторохлорат (III) определяли по увеличению веса после полного удаления избытка ClF_3 . Химический анализ проводили на содержание общего хлора и общего фтора.

Результаты изучения поведения фторидов щелочных металлов в трифториде хлора сведены в табл. 5.

Данные, приведенные в табл. 5, полностью согласуются с результатами работ ^{79, 80} и показывают, что тетрафторохлораты (III) лития и натрия не образуются и при использовании трифторида хлора. Превращение фторидов калия, рубидия и цезия в соответствующие тетрафторохлораты (III) с помощью трифторида хлора проходит более полно и при более низких температурах, чем в случае использования элементарного фтора и соответствующих хлоридов. Полнота превращения зависит от природы катиона, и она тем выше, чем больше размер катиона щелочного металла, что находится в соответствии с общим правилом устойчивости полигалогенидов ⁷⁷. Ряд устойчивости для тетрафторохлоратов (III) щелочных металлов, очевидно, должен быть следующим: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K}$. Размер катионов NH_4^+ и K^+ ($\text{NH}_4^+ = 1,48 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ = 1,33 \text{ \AA}$) ⁸⁷ позволяет высказаться в пользу возможности превращения NH_4F и NH_4ClF_4 при его взаимодействии с трифторидом хлора. Однако образующееся вещество неустойчиво и разлагается со взрывом при попытке выделить его в чистом виде ⁸⁶. В продуктах взрыва обнаружены N_2 , Cl_2 и NF_2Cl в различных соотношениях ⁸³.

Интересно рассмотрение поведения взаимодействия в тройных системах типа $\text{HF}-\text{MF}-\text{ClF}_3$ (M — щелочной металл) ⁸⁶ с целью установления возможности синтеза тетрафторохлоратов (III) щелочных метал-

лов. К растворам фторида щелочного металла в жидком фтористом водороде добавляли трифторид хлора, причем мольное отношение $\text{MF}:\text{HF}$ было выбрано таким образом, чтобы фторид щелочного металла полностью находился в растворе. Для LiF и NaF были получены только

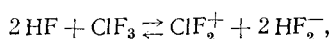
ТАБЛИЦА 5

Синтез тетрафторохлоратов (III) щелочных металлов с помощью трифторида хлора*

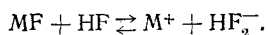
Фторид	Мольное отношение $\text{ClF}_3:\text{MF}$	Данные химического анализа, вес. %		Результаты анализа
		Cl	F	
LiF	8	—	—	Не реагирует
NaF	8	—	—	Не реагирует
KF	8	14,7	46,7	Образуется белое кристаллическое вещество, 56,5 % исходного KF превращается в KClF_4 . Рассчитано для состава $\text{KClF}_4 \cdot 0,8\text{KF}$: % $\text{Cl}=18,2$; % $\text{F}=46,5$
RbF	7	15,4	37,3	Образуется кристаллическое твердое вещество, 85,2% исходного RbF превращается в RbClF_4 . Рассчитано для состава $\text{RbClF}_4 \cdot 0,2\text{RbF}$: % $\text{Cl}=16,5$; % $\text{F}=36,9$
CsF	8	14,4	30,8	Образуется кристаллическое твердое вещество, 91% исходного CsF превращается в CsClF_4 . Рассчитано для состава $\text{CsClF}_4 \cdot 0,1\text{CsF}$: % $\text{Cl}=13,7$; % $\text{F}=30,0$
NH_4F	—	—	—	Смесь $\text{NH}_4\text{F}+\text{ClF}_3$ взрывается при нагревании выше 0° . Вероятно, образуется неустойчивый тетрафторохлорат (III) аммония NH_4ClF_4

* Реакции проводились при 100° .

бифториды. В случае же KF , RbF , и CsF образовались сольватированные бифториды. Таким образом, во всех случаях были реализованы те соединения, которые ранее были синтезированы в двойных системах $\text{HF}-\text{MF}$ ⁸⁸⁻⁹², присоединения ClF_3 обнаружено не было, в продуктах реакции полностью отсутствовал хлор. Эти результаты противоречат сведениям о существовании комплексных соединений HF с ClF_3 ^{93, 94}, но соответствуют более поздним данным о том, что трифторид хлора в HF ведет себя как сильное основание ⁹⁵, что способствует образованию устойчивого бифторид-иона ⁹⁶:



т. е. аналогично поведению фторидов щелочных металлов в жидком фтористом водороде:



Становится вполне понятным, почему в этих условиях не были получены тетрафторохлораты (III). Сила растворов фторида щелочного металла в жидком фтористом водороде находится в соответствии с относительной его растворимостью ^{97, 98}:



Тетрафторохлораты (III) калия, рубидия и цезия представляют собой белые кристаллические вещества, плавящиеся при температуре $\sim 100-200^\circ$ и разлагающиеся на фторид щелочного металла и газообразные продукты при нагревании в вакууме или инертной среде до $350-400^\circ$ ⁸⁶. Газообразными продуктами (по данным ИК спектроскопии) являются ClF_3 и ClF . В ИК спектре твердого тетрафторохлората

(III) калия обнаружены частоты при 1970, 1830, 1225 и 970 см^{-1} . Тетрафторохлорат (III) цезия диамагнитен.

Рентгенографическое исследование тетрафторохлората (III) калия позволило отнести его к тетрагональной сингонии с параметрами ячейки $a=6,18$ и $c=10,94$ Å. Тип ячейки, очевидно, — KClO_4 , однако тетрафторохлораты (III) щелочных металлов кристаллизуются не абсолютно подобно соответствующим перхлоратам.

Тетрафторохлорат (III) рубидия кристаллизуется в кубической сингонии с $a=4,30$ Å, тип ячейки предположительно CsCl .

Тетрафторохлорат (III) цезия, как уже отмечалось выше, рентгеноаморфен.

Тетрафторохлорат (III) калия KClF_4 разлагается при температуре $\sim 200^\circ$, а CsClF_4 можно нагревать несколько часов при 300° без разложения. RbClF_4 по термической устойчивости, очевидно, расположен между тетрафторохлоратами (III) калия и цезия.

Плотности тетрафторохлоратов (III) калия и цезия, содержащих в качестве примеси известное количество соответствующего фторида, равны ⁸⁶:

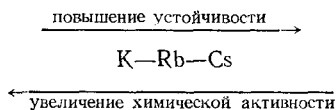
$$\text{для } \text{KClF}_4 \cdot 0,8 \text{ KF} - d_4^{25} = 2,58,$$

$$\text{для } \text{CsClF}_4 \cdot 0,1 \text{ CsF} - d_4^{24} = 3,40.$$

По принципу аддитивности (предполагая, что образцы являются механической смесью $\text{MClF}_4 + \text{MF}$) можно рассчитать плотности тетрафторохлоратов калия и цезия, которые соответственно равны 2,61 и 3,39.

Основным химическим свойством тетрафторохлоратов (III) щелочных металлов следует признать их сильную окислительную способность ⁸⁶. Вещества энергично реагируют с водой, в результате реакции образуется хлорат-ион, а также выделяется кислород.

Иодаты окисляются тетрафторохлоратами (III) до иода. Химическая активность соединений находится в обратной зависимости от их устойчивости, что можно изобразить следующей общей схемой:



Известно, что стекло «пирекс» не реагирует с трифторидом хлора, свободным от HF , однако раствор фторида щелочного металла в ClF_3 весьма энергично его разрушает, что, очевидно, связано с увеличением самоионизации трифторида хлора в результате сдвига равновесия:



Таким образом, можно предположить, что растворы фторида щелочного металла в трифториде хлора будут служить более мощными фторирующими агентами, чем жидкий ClF_3 .

Тетрафторохлораты (III) щелочных металлов при контакте обугливают дерево и бумагу, со многими органическими веществами реагируют со взрывом.

Благодаря низкому давлению паров тетрафторохлораты (III) щелочных металлов можно использовать для реакций фторирования при температурах до 500° без развития высокого давления в замкнутой системе, т. е. эти соединения находят применение как удобные источники фтора в тех реакциях, где затруднительно использование жидкого или газообразного трифторида хлора и других фторидов галогенов.

С точки зрения необычности соединений, сильной окислительной способности, высокого содержания фтора тетрафторохлораты (III) щелочных металлов являются наиболее интересными соединениями из всех известных в настоящее время фторогалогенатов.

Интересно рассмотрение этих соединений с точки зрения их поведения как оснований, их взаимодействия с различными кислотами, изучение механизма гидролиза, исследование процессов фторирования и т. д.

Однако следует отметить, что химия тетрафторохлоратов (III) щелочных металлов изучена очень слабо и все перечисленные выше вопросы в настоящее время остаются нерешенными. Сведения о физических свойствах также весьма ограничены. Более того, до настоящего времени не синтезированы тетрафторохлораты (III) щелочных металлов, свободные от примесей фторидов щелочных металлов и не установлен характер примесей (т. е. представляют ли вещества механические смеси или являются соединениями типа двойных солей).

Все эти вопросы наиболее интересны и перспективны в дальнейшем исследовании тетрафторохлоратов (III) щелочных металлов.

Говоря вообще о фторохлоратах щелочных металлов, следует отметить, что в настоящее время наиболее перспективной и важной задачей является осуществление синтеза гексафторохлоратов (V) с общей формулой $MClF_6$, где М — щелочной металл.

Сведения о пентафториде хлора ограничены тремя краткими сообщениями^{25, 99, 100}, а надежный метод синтеза ClF_5 разработан только в 1966 г.²⁵. Очевидно, что, как и в случае прочих фторохлоратов^{52, 53}, для пентафторида хлора характерно явление самоионизации в растворе:



и, значит, возможна реализация кислот и оснований, содержащих соответствующие комплексные ионы. Основания подобного типа должны быть самыми мощными твердыми фторирующими агентами из всех известных в настоящее время.

III. ФТОРОБРОМАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Реакцию, приводящую к образованию фтороброматов щелочных металлов, впервые осуществил Муассан¹⁰¹, которому удалось при фторировании KBr газообразным фтором наблюдать образование соединения фтора с бромом. Вероятно, в этом случае был получен тетрафторобромат (III) калия $KBrF_4$, однако соединение не было выделено в индивидуальном состоянии; в условиях опыта $KBrF_4$ разлагался на KF и трифторид брома, который и представлял собой новое неизвестное соединение фтора с бромом.

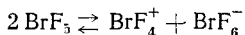
Известны следующие соединения брома с фтором^{102–105}: монофторид брома BrF , трифторид брома BrF_3 и пентафторид брома BrF_5 .

Монофторид брома до настоящего времени не выделен в чистом виде; это наименее устойчивое соединение из трех перечисленных выше, чем и объясняется то обстоятельство, что он физико-химически мало охарактеризован. Слабо изучены и его химические свойства, так как трудно химически разграничить монофторид брома с BrF_3 , BrF_5 и Br_2 , находящимися с ним в равновесии. Очевидно, по этой же причине до настоящего времени не выделены дифтороброматы (I) щелочных металлов. Аналогичные соединения, производные BrF_3 и BrF_5 , успешно синтезированы и их свойства интенсивно исследуются в последние годы.

Банкс, Эмелеус и Вульф⁵² экспериментально обнаружили большое различие (приблизительно в 100 раз) между электропроводностью BrF_3 в твердом и жидком состояниях; по их мнению, это указывает на то, что электропроводность BrF_3 имеет ионный характер. Это обстоятельство, а также ряд химических свойств трифторида брома послужили основанием для утверждения процесса самоионизации в соответствии с уравнением:



Вполне очевидно аналогичное поведение и для пентафторида брома:

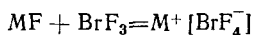


Таким образом, следовало ожидать успешного осуществления синтеза двух типов фтороброматов щелочных металлов, содержащих анионы BrF_4^- и BrF_6^- . Действительно, известны представители обоих классов: тетрафтороброматы (III) и гексафтороброматы (V) щелочных металлов.

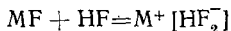
1. Тетрафтороброматы (III) щелочных металлов

Основанием для успешного синтеза тетрафтороброматов (III) щелочных металлов явилось установление природы жидкого трифторида брома и его растворов^{52, 53, 106–109}. Трифторид брома может выступать в качестве как донора, так и акцептора электронов. Данные по растворимости галогенидов щелочных металлов в BrF_3 весьма существенны для выяснения условий синтеза тетрафтороброматов (III) щелочных металлов. Растворимость имеет ионный характер. Фториды щелочных металлов при растворении в трифториде брома практически полностью диссоциированы на ионы, растворимость резко возрастает с увеличением атомного веса металла¹¹⁰.

В случае растворения фторида щелочного металла характерно образование аниона BrF_4^- по уравнению



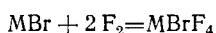
Таким образом, здесь фторид брома является акцептором ионов фтора. Интересно отметить, что аналогичная картина характерна и для фтористого водорода:



Шарп и Эмелеус¹⁰⁷ исследовали реакции трифторида брома с галогенидами щелочных металлов. В случае хлорида лития в результате обменной реакции образуется фторид лития, слабо растворимый в избытке BrF_3 . При растворении NaF в трифториде брома и при дальнейшем удалении избытка последнего в вакууме образуется соединение состава $\text{NaF} \cdot 0,97 \text{BrF}_3$. Очевидно, в этом случае был получен тетрафторобромат (III) натрия с примесью NaF . Хлорид калия заметно растворим в BrF_3 , причем процесс растворения связан с более глубокими превращениями, чем это наблюдается для хлорида лития; это подтверждается выделением продукта реакции в индивидуальном состоянии. При удалении избытка растворителя (вакуум, 130°) остается белое кристаллическое вещество, состав которого соответствует формуле KBrF_4 . Авторы¹⁰⁷ также указывают на возможность получения аналогичных солей рубидия и цезия, однако эти соединения не удалось выделить в индивидуальном состоянии.

Данные для фторида аммония указывают, что соединение NH_4BrF_4 неустойчиво и разлагается со взрывом. Однако тетрафторобромат (III) аммония NH_4BrF_4 должен быть значительно более устойчив, чем тетрафторохлорат (III) аммония NH_4ClF_4 , и вполне очевидно, что возможно его выделение в чистом виде. До настоящего времени это соединение не выделено и не исследовано. Имеются только данные, что при взаимодействии фторида аммония с трифторидом брома образуется белый твердый продукт предположительного состава NH_4BrF_4 ⁸⁶.

Кроме использования реакций взаимодействия фторида или хлорида щелочного металла с жидким трифторидом брома, возможно приготовление тетрафтороброматов (III) щелочных металлов и «сухим» методом по реакции:



Таким путем были получены тетрафтороброматы (III) калия, рубидия и цезия ⁷⁹. Этот метод впервые использовал Бодэ ^{39, 40}, однако этот автор, так же как и в случае хлоридов, неправильно идентифицировал продукты реакции.

Таким образом, в настоящее время выделены в чистом виде тетрафтороброматы (III) калия, рубидия и цезия; с примесью получен тетрафторобромат (III) натрия, высказаны предположения о возможности получения тетрафторобромата (III) аммония.

Тetraфтороброматы (III) щелочных металлов представляют собой белые кристаллические нелетучие вещества. Так, например, тетрафторобромат (III) калия поместили в кварцевую ампулу, которую при комнатной температуре откачивали 6 часов. Потеря в весе составила лишь 0,5%. При 158° давление пара KBrF_4 равно 20 мм рт. ст., а при 356° составляет 90 мм рт. ст. В указанном температурном интервале давление пара описывается уравнением ⁵¹

$$\log P_{\text{мм}} = 3,38 - \frac{890}{T}$$

При выдерживании тетрафторобромата (III) калия в течение 5 минут при 200° потеря в весе равна 30%, в то время как тетрафторобромат (III) натрия при этих условиях полностью разлагается; более того, быстрое разложение NaBrF_4 наблюдается уже при 80°. В этом заключается одна из причин трудности синтеза чистого тетрафторобромата (III) натрия.

Температура плавления KBrF_4 определена приближенно и лежит вблизи 330°. При нагревании вещества выше 330° давление пара резко возрастает, что можно объяснить разложением KBrF_4 с выделением газообразного BrF_3 .

Термическое разложение тетрафторобромата (III) калия сопровождается выделением BrF_3 и образованием KF . Подобная картина термического разложения вообще характерна для аналогичных соединений, т. е. более электроотрицательный галоген остается в соединении с щелочным металлом. Указанную закономерность легко проследить на примере термического разложения KICl_4 и RbICl_3F . Термическое разложение этих соединений сопровождается выделением ICl_3 и образованием хлорида калия и фторида рубидия соответственно ^{111, 112}.

Эта общая тенденция разложения полигалогенатов объясняется тем, что энергия решетки галогенида щелочного металла уменьшается от фтора к йоду, и поэтому образование галогенида с наиболее электроотрицательным галогеном энергетически выгодней.

Данных о термической устойчивости тетрафтороброматов (III) рубидия и цезия нет. Ряд устойчивости, очевидно, должен быть таким же, как и в случае тетрафторохлоратов (III), т. е. $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$.

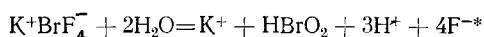
Данные для KBrF_4 и NaBrF_4 полностью подтверждают это предположение.

Первые соображения о строении тетрафторобромата (III) калия высказали Шарп и Эмелеус¹⁰⁷. Было сделано предположение, что KBrF_4 построен аналогично KCl_4 , для которого установлено наличие катиона K^+ и плоского аниона $[\text{ICl}_4^-]$ ¹¹³. В порошкограмме отсутствуют линии фторида калия. Если анион $[\text{BrF}_4^-]$ имеет конфигурацию, аналогичную иону $[\text{ICl}_4^-]$, то первый значительно меньше второго, так как расстояние $\text{Br}-\text{F}$ должно быть равно 1,78 Å, а расстояние $\text{I}-\text{Cl}$ — 2,34 Å. В дальнейшем было выполнено полное исследование кристаллической структуры KBrF_4 ^{51, 114} и показано, что соединение кристаллизуется в тетрагональной ячейке ($a=6,174$, $c=11,103$ Å), пространственная группа $I 4/mcm$. Экспериментальное определение плотности (3,06) показало наличие в ячейке четырех молекул, что хорошо согласуется с плотностью, рассчитанной из рентгеновских данных. Атомы фтора распределены тетраэдрически возле каждого атома брома с расстоянием $\text{Br}-\text{F}$, равным 1,81 Å. Расстояние $\text{F}-\text{F}$ в анионе $[\text{BrF}_4^-]$ равны 2,81 и 3,03 Å. Каждый атом калия связан с восемью атомами фтора с расстоянием $\text{K}-\text{F}$, равным 2,84 Å. Эти результаты получены на основании данных порошкограмм тетрафторобромата (III) калия.

Слай и Марш¹¹⁵ считают, что более вероятной конфигурацией является квадратный анион $[\text{BrF}_4^-]$. Атомы фтора образуют приблизительно квадратную симметрию вокруг атомов калия. Межатомные расстояния в этом случае будут следующими: $\text{Br}-\text{F}$ 3,30, $\text{K}-\text{F}$ 2,74 и $\text{F}-\text{F}$ 2,70 Å. Однако, как отмечают сами авторы¹¹⁵, на основании имеющихся экспериментальных данных трудно достоверно утверждать правильность одной из двух предлагаемых структур. Экспериментальные результаты приблизительно с одинаковой степенью точности соответствуют как тетраэдрической, так и квадратной конфигурации аниона $[\text{BrF}_4^-]$. Окончательное установление структуры KBrF_4 , очевидно, окажется возможным после проведения исследований на монокристалле.

Структурные исследования прочих тетрафтороброматов (III) щелочных металлов не производились.

Тетрафторобромат (III) калия — очень реакционноспособное вещество, энергично реагирующее с водой. Продуктами реакции являются бром, бромистоводородная и фтористоводородная кислоты, кислород и фторид калия. Первый этап реакции можно представить уравнением:



с последующим разложением HBrO_2 на Br_2 , HBr и O_2 .

С четыреххлористым углеродом, ацетоном и диоксаном KBrF_4 не реагирует и не растворяется в них, в то время как BrF_3 реагирует весьма энергично, обычно со взрывом.

С другой стороны, даже кипящий BrF_3 не взаимодействует с платиной, в то время как KBrF_4 при нагревании вступает в реакцию с платиной с образованием K_2PtF_6 .

Известно, что AgBrF_4 и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ более реакционноспособны, чем KBrF_4 , что объясняется меньшей устойчивостью первых и большей легкостью выделения BrF_3 , который и является активным началом при реакциях этих соединений. Следовательно, тетрафторобромат (III) натрия должен быть более, а тетрафтороброматы (III) рубидия и цезия —

* Интересно сравнить эту реакцию с реакцией $\text{BrF}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{F}^-$.

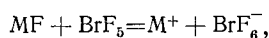
менее реакционноспособны, чем KBrF_4 , однако для этих соединений отсутствуют экспериментальные данные.

Следует подчеркнуть, что имеющиеся экспериментальные данные относятся в первую очередь к KBrF_4 . Для тетрафтороброматов (III) других щелочных металлов информация ограничена практически только методом синтеза. Все же свойства можно рассматривать только на основании аналогий в ряду Li—Na—K—Rb—Cs . Поэтому нельзя говорить в настоящее время о надежном и всестороннем физико-химическом исследовании тетрафтороброматов (III) щелочных металлов.

2. Гексафтороброматы (V) щелочных металлов

Гексафтороброматы (V) калия KBrF_6 , рубидия RbBrF_6 и цезия CsBrF_6 впервые получили в 1964 г. Уитни, Макларен, Фогль и Харли при детальном исследовании реакции сольволиза BrF_5 ⁸⁶.

Механизм взаимодействия фторида щелочного металла с BrF_5 описывается реакциями:



где M — щелочной металл. Легкость превращения обусловлена природой катиона. В табл. 6 приведены условия синтеза гексафтороброматов (V) щелочных металлов.

ТАБЛИЦА 6

Синтез гексафтороброматов (V) щелочных металлов с помощью пентафторида брома*

Фторид	Молярное отношение, $\text{BrF}_5:\text{MF}$	Данные, анализа, вес. %		Результат синтеза
		Br	F	
LiF	10	—	—	Не реагирует
NaF	10	—	—	Не наблюдается реакция, при 140°, вероятно, образуется гексафторобромат (V) натрия, однако превращение проходит менее чем на 5%
KF	10	25,2	43,5	Образуется белое кристаллическое вещество; 49,4% исходного KF превращается в KBrF_6 . Рассчитано для $\text{KBrF}_6 \cdot \text{KF}$: % Br=27,3; % F=45,4
RbF	10	27,3	39,8	Образуется белое кристаллическое вещество; 90% исходного RbF превращается в RbBrF_6 . Рассчитано для состава $\text{RbBrF}_6 \cdot 0,1\text{RbF}$: % Br=27,6; % F=40,8
CsF	10	24,4	34,8	Образуется белое кристаллическое вещество; 100%-ное превращение CsF в CsBrF_6 . Рассчитано для CsBrF_6 : % Br=24,4; % F=34,8
NH_4F	—	—	—	Образуется белое твердое вещество, разрушающееся при нагревании выше 0°. Вероятно, NH_4BrF_6

* Реакцию проводили при 100°.

Из данных табл. 6 видно, что и в случае гексафтороброматов (V) повторяется закономерность, общая для всех фторогалогенатов щелочных металлов, т. е. легкость превращения $\text{MF} \rightarrow \text{MBrF}_6$ увеличивается в ряду Li—Na—K—Rb—Cs . Чистый гексафторобромат (V) получен только для цезия, тогда как гексафторобромат (V) лития не образуется, а гексафторобромат (V) натрия получен только в виде небольшой примеси к основному непрореагировавшему фториду натрия.

Гексафтороброматы (V) щелочных металлов представляют собой белые кристаллические вещества. Они необычайно термически устойчивы по сравнению с полигалогенидами щелочных металлов, не содержащими фтора. Показано, например, что CsBrF_6 можно нагревать до 300° в течение нескольких часов без заметного разложения.

Плотность CsBrF_6 равна 3,68, составу $\text{RbBrF}_6 \cdot 0,1\text{RbF}$ соответствует плотность 3,59, а для чистого RbBrF_6 плотность, рассчитанная по принципу аддитивности, равна 3,58.

Гексафтороброматы (V) щелочных металлов являются весьма реакционноспособными веществами, гидролиз водой сопровождается образованием преимущественно бромат-иона. Эти соединения — очень мощные фторирующие агенты, а так как они устойчивы при нагревании по крайней мере до 300° , то их использование в высокотемпературных процессах фторирования представляется весьма целесообразным.

Для фтороброматов щелочных металлов наиболее важными проблемами являются те, что уже отмечались в случае фторохлоратов, т. е. изыскание путей синтеза этих соединений в чистом виде, определение природы синтезируемых смесей, содержащих определенное количество исходного фторида щелочного металла, всестороннее физико-химическое изучение соединений, а также установление методов синтеза дифтороброматов (I) щелочных металлов, до сих пор не полученных.

IV. ФТОРОИДАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Фториды иона — наиболее обширный класс фторидов галогенов. Для иода известны монофторид IF , трифторид IF_3 , пентафторид IF_5 и гептафторид IF_7 ^{116–120}.

Гептафторид иода — единственное не только фторгалогенное, но и вообще межгалогенное соединение, содержащее семь атомов одного галогена в молекуле. Иод — единственный галоген, который, образуя соединение с фтором, проявляет высшую валентность, характерную для данной группы. Способность к образованию высших молекулярных форм объясняется положением элементов в периодической системе: большая удаленность галогенов друг от друга облегчает получение высших межгалогенных соединений. Это обусловливается увеличением различия в свойствах между элементами, что облегчает взаимное насыщение при взаимодействии. Важен и геометрический фактор: большой радиус атома иода и малый радиус атома фтора способствуют максимальному насыщению иода фтором.

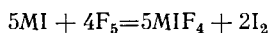
Несмотря на большое разнообразие фторгалогенных соединений иода, фтороиодаты щелочных металлов изучены наименее полно, что, очевидно, связано, в первую очередь, с наименьшей фторирующей активностью фторидов иода по сравнению с фторидами хлора и брома.

1. Тетрафтороиодаты (III) щелочных металлов

Тетрафтороиодаты (III) щелочных металлов впервые синтезировали в 1960 г. Харгривс и Пикок¹²¹. Для синтеза авторы не использовали трифторид иода (очевидно, ввиду слабой фторирующей способности и низкой растворимости в нем фторидов щелочных металлов), а применяли IF_5 . Это оказалось возможным после того, как было установлено, что раствор фторида щелочного металла в пентафториде иода является восстановителем, способным восстанавливать, например, MoF_6 до MoF_6^- и ReF_6 до ReF_6^- ^{122, 123}. Поскольку в растворе не существует иона I^- , то,

очевидно, восстанавливающим агентом в этом случае является новый комплексный тетрафтороидат (III)-ион $[\text{IF}_4^-]$.

Для осуществления синтеза тетрафтороидатов (III) щелочных металлов с помощью пентафторида иода большой избыток последнего конденсировали на иодид соответствующего щелочного металла. Взаимодействие сопровождается выделением свободного иода:



После полного растворения на холоду исходного твердого вещества избыток растворителя удаляли под вакуумом и продукт реакции нагревали в вакууме до 50° для очистки от иода.

ТАБЛИЦА 7

Синтез тетрафтороидатов (III) щелочных металлов с помощью пентафторида иода

Исходные вещества	Температура синтеза, $^\circ\text{C}$	Полученные продукты	Данные химического анализа*			
			рассчитано, %		найдено, %	
			F	I	F	I
$\text{NaI} + \text{IF}_5$	20	—	—	—	—	—
$\text{KI} + \text{IF}_5$	20	KIF_4	31,4	52,5	33,0	45,3
$\text{RbI} + \text{IF}_5$	20	RbIF_4	26,3	44,1	26,2	43,3
$\text{CsI} + \text{IF}_5$	20	CsI_2F_9	30,7	45,5	30,7	46,6
CsI_2F_9	100 (вакуум)	CsIF_4	22,6	37,8	24,8	37,9

* В работе¹²¹ приводятся ошибочные данные рассчитанного содержания иода в тетрафтороидатах (III): 48,4% для KIF_4 ; 44,6% для RbIF_4 ; 46,3% для CsI_2F_9 и 38,7% для CsIF_4 . Исправленные результаты даны нами в табл. 7. Следует отметить, что эти цифры принципиально не изменяют полученных экспериментальных данных в случае тетрафтороидатов (III) рубидия и цезия и подтверждают успешное осуществление синтеза именно этих соединений. В случае же тетрафтороидата (III) калия авторами¹²¹, очевидно, получено это соединение, но со значительными примесями гексафтороидата (V), что подтверждается данными химического анализа: заниженным содержанием иода и завышенным содержанием фтора в синтезированном веществе.

Таким путем были получены тетрафтороидаты (III) с общей формулой MIF_4 для калия, рубидия и цезия, а также растворимое соединение цезия состава $\text{CsIF}_4 \cdot \text{IF}_5 (\text{CsI}_2\text{F}_9)$ (табл. 7).

Тетрафтороидаты (III) щелочных металлов были также синтезированы и с помощью трифторида иода¹²⁴. Соответствующий фторид щелочного металла, растворенный в цианистом метиле, в течение длительного промежутка времени при температуре -45° обрабатывали трифторидом

ТАБЛИЦА 8

Синтез тетрафтороидатов (III) щелочных металлов с помощью трифторида иода

Соединение	Данные химического анализа					
	рассчитано, %			найдено, %		
	металл	F	I	металл	F	I
KIF_4	16,1	31,4	52,5	17,3	30,5	52,0
RbIF_4	29,6	26,3	44,1	28,8	26,9	44,3
CsIF_4	39,6	22,6	37,8	39,8	23,6	36,5

иодом. Химический анализ полученных бесцветных мелкокристаллических порошков подтвердил образование соединений состава MIF_4 (табл. 8).

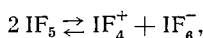
Имеется упоминание, без описания условий синтеза, что тетрафтороидаты (III) калия, рубидия и цезия можно получить и с помощью элементарного фтора при фторировании им соответствующих иодатов⁷⁹. Удивительно то, что авторы⁷⁸ в данных условиях получили тетрафтороидаты (III), а не гексафтороидаты (V). Последнее представляется более вероятным, однако краткость

информации и отсутствие идентификации веществ не позволяют достаточно надежно оценить выводы, сделанные в работе⁷⁹.

Тетрафтороидаты (III) лития, натрия и аммония не получены. Известные тетрафтороидаты (III) щелочных металлов легко разлагаются влагой атмосферы и водой. Их устойчивость зависит, как и в случае прочих фторгалогенидов, от размера катиона, что подтверждается данными термического исследования. Тетрафтороидаты (III) калия, рубидия и цезия легко разрушаются при нагревании. KIF_4 медленно разлагается уже при комнатной температуре с выделением иода, $CsIF_4$ термически значительно более устойчив и не претерпевает заметных изменений при нагревании в вакууме до 120° . Энергичное разложение наблюдается в случае KIF_4 при нагревании ниже 70° , $RbIF_4$ — до 70° , CsI_2F_5 — до 60° и $CsIF_4$ — выше 120° ¹²⁴. Порошкограммы тетрафтороидатов (III) калия, рубидия и цезия не позволили установить структуру этих соединений, однако они однозначно подтвердили, что вещества не изоструктурны соответствующим тетрафтороброматам (III)^{51, 114, 115}.

2. Гексафтороидаты (V) щелочных металлов

Пентафторид иода IF_5 как фторирующий агент значительно уступает по силе трифторидам хлора и брома. Однако и для него возможно явление самоионизации в растворе^{52, 53, 66, 125}:



а значит, и вероятна реализация кислот и оснований, содержащих соответствующие комплексные ионы.

Шарп и Эмелеус¹⁰⁷ в 1948 г. впервые показали, что фторид калия растворяется в IF_5 (~1% KF) с вероятным образованием гексафтороидата (V) калия KIF_6 . В дальнейшем теми же авторами¹²⁶ был успешно осуществлен синтез KIF_6 и рассмотрен характер поведения других фторидов при растворении в пентафториде иода.

Кипящий IF_5 растворяет до 1% KF, при охлаждении из раствора выкристаллизовываются белые кристаллы. Попытка удалить растворитель при пониженном давлении (<1 мм рт. ст.) не привела к выделению в чистом виде гексафтороидата (V) калия; образовались фазы

переменного состава ($KF \cdot 0,61IF_5$, $KF \cdot 0,91IF_5$). Продукт постоянного состава был получен удалением избытка IF_5 при $15-20^\circ$ и давлении 2—5 мм рт. ст. В этих условиях синтезированное вещество не разлагается и соответствует составу KIF_6 . Гексафтороидат (V) калия также можно получить при длительном кипячении нитрата калия в пентафториде иода с последующим удалением избытка последнего в вакууме при 20° ¹²⁷.

При растворении эквимольных количеств IF_5 и $KF \cdot HF$ в безводном фтористом водороде образуется осадок, состав которого точно не установлен, однако данные химического анализа позволяют предположить, что и в этом случае образуется KIF_6 , загрязненный исходным $KF \cdot HF$ ⁶⁶. Интересно отметить, что 40%-ная фтористоводородная кислота превращает KIO_3 в KIO_2F_2 ¹²⁸. Это соединение можно рассматривать как про-

ТАБЛИЦА 9

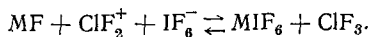
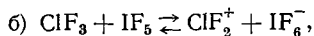
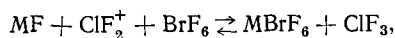
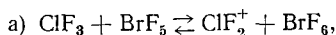
Синтез гексафтороидатов (V) щелочных металлов с помощью пентафторида меди

Соединение	Состав			
	рассчитано, %		найдено, %	
	I	F	I	F
KIF_6	45,3	40,7	45,7	40,2
$RbIF_6$	38,3	34,9	38,3	35,5
$CsIF_6$	33,0	30,5	33,9	30,5

дукт частичной замены фтора на кислород в гексафтороидате (V) калия. Гексафтороидат (V) цезия получен, так же как и KIF_6 , перекристаллизацией из раствора пентафторида иода ^{126, 129}. Кроме того, имеются указания на возможность получения этого соединения при фторировании элементарным фторидом иодида цезия ⁷⁹.

Как уже отмечалось, при взаимодействии иодида щелочного металла с холодным IF_5 образуется тетрафтороидат (III). В случае же горячего пентафторида иода образуется соответствующий гексафтороидат (V) ¹²¹. Иодид щелочного металла обрабатывают избытком IF_5 , раствор кипятят 5 минут, затем быстро охлаждают и избыток растворителя откачивают в вакууме. Таким путем получены гексафтороидаты (V) калия, рубидия и цезия.

При растворении NH_4F в IF_5 образуется твердое белое вещество, которое, вероятно, соответствует составу NH_4IF_6 . Ввиду чрезвычайной неустойчивости соединения оно не было выделено в чистом виде ⁸⁵. С точки зрения установления новых путей синтеза фторогалогенатов щелочных металлов интересно рассмотрение характера взаимодействия фторидов щелочных металлов в смесях фторидов галогенов. Известно ¹³⁰, что ClF_3 растворяется в IF_5 и BrF_5 и не выделяется при нагревании смеси значительно выше его температуры кипения ($60\text{--}70^\circ$). Это, несомненно, связано с взаимодействием в растворе. Эффект такой сложной самоионизации в растворе и характер взаимодействия фторида щелочного металла со смесью фторидов галогенов можно объяснить исходя из данных, устанавливающих относительную кислотность рассматриваемой пары фторидов галогенов. В более сильной кислоте фторид-ионы координируются в комплексные анионы типа GF_n^- . Из данных табл. 10 следует, что BrF_5 и IF_5 являются более сильными кислотами, чем ClF_3 , что описывается реакциями:



Исключением является результат взаимодействия фторида калия со смесью $\text{ClF}_3 + \text{BrF}_5$. В этом случае образуется тетрафторохлорат (III), а не ожидаемый гексафторобромат (V) калия. Объяснения этому явлению в настоящее время не найдены. В случае растворения фторидов щелочных металлов в смесях $\text{ClF}_3 + \text{BrF}_3$ продуктом реакции должны быть тетрафтороброматы (III), что подтверждается изучением реакции изотопного обмена фтора между ClF_3 и BrF_3 ⁹³, показавшим, что трифторид хлора в данном случае является основанием, а трифторид брома — кислотой:

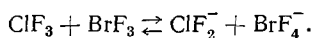


ТАБЛИЦА 10

Взаимодействие фторидов щелочных металлов со смесями $\text{ClF}_3 + \text{BrF}_5$ и $\text{ClF}_3 + \text{IF}_5$

Фторид	Растворитель	Температура, синтеза, °C	Продукт реакции
KF	$\text{ClF}_3 + \text{BrF}_5$	25	$\text{KClF}_4 \cdot \text{KF}$
KF	$\text{ClF}_3 + \text{BrF}_5$	100	$\text{KClF}_4 \cdot 0,7 \text{ KF}$
RbF	$\text{ClF}_3 + \text{BrF}_5$	25	$\text{RbBrF}_6 \cdot 0,5 \text{ RbF}$
CsF	$\text{ClF}_3 + \text{BrF}_5$	25	$\text{CsBrF}_6 \cdot 0,1 \text{ CsF}$
KF	$\text{ClF}_3 + \text{IF}_5$	100	KIF_6

Таким образом, одним из путей синтеза фторогалогенатов щелочных металлов является возможность использования в качестве растворителя смесей фторидов галогенов. Это особенно важно в случае синтеза фтороидатов, если учитывать меньшую фторирующую активность фторидов иода по сравнению с фторидами хлора и брома.

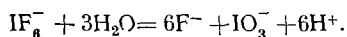
Гексафтороидат (V) калия KIF_6 является первым достоверно установленным фторогалогенатом, содержащим в комплексном анионе семь атомов галогена. Структурные данные для гексафтороидата (V) калия отсутствуют, однако известные его свойства, а также аналогии с другими подобными соединениями позволяют с достоверностью говорить о формуле K^+IF_6^- .

Это же вполне очевидно и для гексафтороидатов (V) рубидия и цезия.

Атомы иода в комплексном анионе $[\text{IF}_6^-]$ должны иметь валентную оболочку из 14 электронов, но только 6 направлений координации. Это отличает анион $[\text{IF}_6^-]$ от IF_7 . Поскольку анион $[\text{IF}_6^-]$ подобен $[\text{SeF}_6]^{2-}$ и $[\text{TeF}_6]^{2-}$ ^{131, 132}, то возможно, что он имеет октаэдрическое строение. Конфигурация атомов иода в $[\text{IF}_6^-]$ $5s^25p^25d^46s^2$, и поэтому можно предположить, что $[\text{IF}_6^-]$ не похож на другие полигалогенные анионы, где длина связи является суммой соответствующих радиусов¹³³, и в этом случае расстояние между атомами галогенов должно быть аномально большим¹²⁶.

Структурные исследования KIO_2F_2 ¹²⁸ показали, что ион IO_2F_2^- представляет собой октаэдр или тригональную бипирамиду. Атомы иода и кислорода находятся в одной плоскости, угол O—I—O равен $100 \pm 10^\circ$, перпендикулярно к плоскости расположения атомов иода и кислорода под углом 180° размещены два атома фтора. Межатомные расстояния равны: I—O $1,93 \pm 0,05$ Å; I—F $2,00 \pm 0,05$ Å.

Гексафтороидат (V) калия KIF_6 умеренно растворим в холодном и сильнее — в горячем IF_5 . Вода разлагает его с выделением тепла, согласно уравнению:



Термическое разложение сопровождается выделением IF_5 и образованием KF . Температура плавления KIF_6 равна $\sim 200^\circ$. Плавление KIF_6 сопровождается разложением, так как наблюдается интенсивное выделение пентафторида иода. Четыреххлористый углерод не действует на KIF_6 , а диоксан лишь незначительно разлагает его¹²⁶. Все это свидетельствует об относительной прочности гексафтороидата (V) калия.

Для гексафтороидатов (V) рубидия и цезия нет никаких данных о химическом поведении. Можно, однако, говорить об аналогичном характере химических и термических свойств и о большей прочности этих соединений по сравнению с гексафтороидатом (V) калия.

Вопрос о существовании октафтороидатов (VII) щелочных металлов пока остается открытым. Известно¹³⁴, что RbCl при взаимодействии с гептафторидом иода и последующем испарении последнего при комнатной температуре лишь частично превращается в RbF . Фториды натрия, калия и рубидия в этих условиях не растворяются в IF_7 . Авторы¹³⁴ сделали заключение о невозможности образования в данных условиях соединений типа MIF_8 . Этот вывод, однако, не отрицает факта возможности осуществления в иных режимах синтеза подобных соединений, которые явятся первыми представителями оснований, содержащих в комплексном анионе девять атомов галогена. Синтез октафтороидатов

(VIII) щелочных металлов, изыскание новых путей синтеза и очистки тетра- (III) и гексафтороидатов (V), изучение физических и химических свойств фтороидатов, определение их фторирующей способности — вот те наиболее важные вопросы, которые следует решать в первую очередь при дальнейшем исследовании фтороидатов щелочных металлов.

V. ФТОРОПОЛИГАЛОГЕНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Первое упоминание о фторогалогенатах щелочных металлов, содержащих кроме фтора еще два галогена, относится к 1931 г., когда Кремер и Дункан⁷⁷ опубликовали обширную работу по полигалогенатам щелочных металлов. Интересно отметить, что уже в этой работе приводится ряд устойчивости полигалогенатов, который, однако, установлен только качественно. Устойчивость в случае одного и того же аниона находится в следующей зависимости: $\text{Na} < \text{K} < \text{NH}_4 < \text{Rb} < \text{Cs}$. Авторы⁷⁷ не указывают в этом ряду место лития, однако, несомненно, его соединения, если они вообще существуют, будут самыми неустойчивыми. В рассматриваемой работе приводится единственное соединение, содержащее фтор — именно фторобромоидат цезия CsIBrF , которое было получено адсорбцией IBr на CsF в виде желтого кристаллического соединения. Авторы не приводят результатов химического анализа и не подтверждают индивидуальности соединения, которое, насколько это можно заключить из весьма краткого изложения, очевидно, и не было выделено в чистом виде. В дальнейшем появляются сообщения о синтезах фторотрихлоридатов щелочных металлов MCl_3F ^{112, 135}, которые были получены для калия, аммония, рубидия и цезия в виде оранжево-желтых иглообразных кристаллов. Авторы указывают, что наиболее устойчива соль цезия и наименее — калия. В этом случае впервые приводятся данные химического анализа полигалогенатов, содержащих фтор, однако прямое определение фтора не производилось (фтор определялся по разности), выбранные авторами методы определения остальных компонентов не представляются наиболее надежными и, таким образом, нет достаточного основания для утверждения существования указанных соединений при комнатной температуре в свободном виде. Следует отметить, что сведения по фторополигалогенатам щелочных металлов ограничены рассмотренными выше работами более чем тридцатилетней давности, экспериментальные данные которых вызывают значительные сомнения. Таким образом, сегодня нет достоверных сведений об этом весьма интересном классе неорганических фторидов, тогда как для прочих галогенов подобные соединения достоверно установлены и изучены достаточно подробно^{49, 136–140}.

* *
*

Соединения фтора обладают рядом специфических свойств, что делает их весьма интересными объектами при исследованиях в таких областях химии, как теория химической связи, строение вещества, химия летучих соединений, неводных растворителей, комплексных соединений и т. п. Кроме того, соединения фтора находят большое применение в промышленности. Диапазон их использования необычайно широк; это объясняется, прежде всего, тем, что наиболее активные и наиболее инертные вещества являются представителями того или иного класса именно фтористых соединений. Но эти вещества обычно не встречаются в природе, а синтезируются искусственным путем, вследствие чего очень

важной проблемой всегда остается вопрос о получении фторирующих агентов, обеспечивающих превращение исходных соединений во фториды.

Очевидно, что необходимо иметь большой набор фторирующих агентов, позволяющий проводить синтез соединений фтора в нужном, заранее заданном направлении. Здесь особенно важное место принадлежит мощным окислителям, с помощью которых можно легко проводить исчерпывающее фторирование. Такими веществами, в первую очередь, являются элементарный фтор, фториды галогенов, а также рассмотренные в настоящем обзоре фторогалогенаты щелочных металлов.

Преимущества использования в процессах фторирования фторогалогенатов щелочных металлов несомненны. Эти соединения, однако, в настоящее время еще не нашли широкого практического применения, что объясняется, на наш взгляд, прежде всего, недостаточной их изученностью и тем, что надежные методы синтеза некоторых фторогалогенатов щелочных металлов вообще отсутствуют, для других же разработаны лишь в самое последнее время. Кроме того, многие предлагаемые методики обеспечивают получение необходимых соединений только с примесью исходного фторида, тем большей, чем легче щелочной металл, входящий в состав синтезируемого фторогалогената.

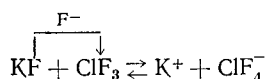
Наиболее перспективным методом синтеза фторогалогенатов щелочных металлов является метод, основанный на реакции взаимодействия соответствующих фторидов галогенов с фторидами щелочных металлов. Именно этот метод позволяет получать наиболее чистые продукты. Метод основан на проведении реакции в неводной среде.

На ранней стадии развития неорганической химии в качестве среды для реакции использовалась почти исключительно вода, современная же синтетическая неорганическая химия характеризуется все более широким применением неводных сред¹⁴¹⁻¹⁴⁴. Реакции в неводных средах обычно делятся на два типа: а) реакции, протекающие с самоионизацией растворителя (т. е. реакции сольволиза) или с участием растворителя в прямой реакции и б) реакции, не зависящие от растворителя. При синтезе фторогалогенатов щелочных металлов используются реакции первого типа — сам растворитель участвует в реакции. В этом случае правильный подбор растворителя и условий проведения реакции имеет первостепенное значение. Задача дальнейшего исследования фторогалогенатов щелочных металлов в этом направлении заключается во всестороннем изучении двойных систем типа «фторид щелочного металла — фторид галогена», что позволит определить наиболее рациональные пути синтеза фторогалогенатов щелочных металлов и исследовать наиболее важное их свойство — фторирующую способность.

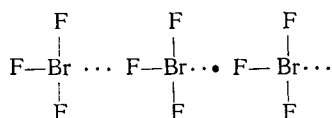
Если в синтетической неорганической химии первоначально к качеству среды использовали только воду, позже — неводные растворители, то в настоящее время намечается тенденция к работе в смешанных неводных растворителях^{145, 146}. Для фторогалогенатов щелочных металлов именно здесь следует ожидать самых интересных результатов, а наиболее полную информацию об условиях синтеза и о свойствах получаемых в этом случае соединений можно получить при исследовании соответствующих многокомпонентных безводных систем методами физико-химического анализа; это следует признать одной из основных задач при дальнейшей разработке методов синтеза фторогалогенатов щелочных металлов.

К рассматриваемым реакциям, использующим такие апротонные растворители, как фториды галогенов, можно применить определение кислоты и основания по Гутману и Лундквисту¹⁴⁷. Фториды щелочных метал-

лов являются донорами фторид-ионов и функционируют во фторогалогенных соединениях как основания:

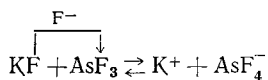


Возможность переходов фторид-ионов обусловлена структурой соединения: молекула, например, BrF_3 имеет Т-образную конфигурацию^{148–151}, ион BrF_4^- имеет плоско-квадратное строение^{115, 152}. Образование фторидных мостиков в чистых растворителях с соответствующими переходами фторид-иона происходит без особых структурных изменений; вероятно, ассоциация осуществляется фторидными мостиками¹⁵³:



Дальнейшие структурные исследования должны решить, существует ли здесь ион BrF_4^- или же фторидные мостики.

В системе $\text{KF}-\text{AsF}_3$ методом ядерного магнитного резонанса F^{19} показано, что происходит непрерывный обмен фтора¹⁵⁴:



Спектр ядерного магнитного резонанса F^{19} растворов SbF_5 в AsF_3 также указывает на наличие обмена фторид-иона, связанного во фторидном мостике¹⁵⁴. Следовательно, фторид-ионы и фторид-ионная координация характерны в ковалентных растворителях, к которым относятся и фториды галогенов. Именно с этих позиций и следует рассматривать процессы, проходящие при синтезе фторогалогенатов щелочных металлов с помощью фторидов галогенов.

Таким образом, всестороннее исследование реакций взаимодействия фторидов галогенов с фторидами щелочных металлов позволит значительно расширить наши представления о протекании реакций в неводных средах, разработать надежные методы синтеза фторогалогенатов щелочных металлов, изучить их поведение как окислителей, дать в руки науке и практике новые весьма эффективные фторирующие агенты.

Практическая перспективность и успехи химии фторогалогенатов щелочных металлов позволяют предсказать большое будущее для этого класса неорганических фторидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Хаймен (ред.), Соединения благородных газов, перев. с англ. под ред. М. Ф. Пушленкова, Атомиздат, М., 1965.
2. А. Б. Нейдинг, Усп. химии, **34**, 969 (1965).
3. H. Leech, Chem. a. Ind., **1960**, 249.
4. L. E. Trevorrow, J. Frischer, R. K. Stennenberg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5167 (1957).
5. И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьянычев, А. А. Опаловский, Усп. химии, **30**, 1490 (1961).
6. И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьянычев, И. Ф. Аленикова, Химия фтористых соединений актиноидов, Изд. АН СССР, М., 1963.
7. M. J. Steindler, D. V. Steidle, R. K. Stennenberg, Nucl. Sci. Eng., **6**, 333 (1959).

8. С. Лавроски, В книге: Химия ядерного горючего, ГНТИХЛ, М., 1956, стр. 153.
9. И. К. Кикоин, В. А. Дмитриевский, И. С. Григорьев, С. В. Керсновский, Ю. Ю. Глазков, Б. Г. Дубовский, Атомная энергия, **5**, 294 (1958).
10. R. C. Briant, A. M. Weiberg, Nucl. Sci. Eng., **2**, 794 (1957).
11. R. D. Fowler, H. C. Anderson и другие, Ind. Eng. Chem., **39**, 343 (1947).
12. E. M. McBel, L. D. Bechtold, Там же, **39**, 380 (1947).
13. E. Bohm, Ztschr. anorg. allg. Chem., **43**, 327 (1905).
14. O. Ruff, E. Ascher, Ztschr. anorg. Chem., **183**, 193 (1929).
15. R. S. Jessup, F. G. Brickwedde, M. T. Wechler, J. of Research Nat. Bureau Stand., **44**, 457 (1957).
16. O. Ruff, G. Bahlau, Ber., **51**, 1752 (1918).
17. Р. Д. Фаулер, Х. К. Андерсон и другие, в сб.: Химия фтора, перев. с англ. под ред. И. Л. Кнунянца, ИЛ, М., т. 1, 1948, стр. 143.
18. O. Ruff, W. Plato, Ber., **37**, 680 (1904).
19. O. Ruff, Ber., **39**, 4310 (1906).
20. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, М., 1956.
21. Дж. Саймонс (ред.), Фтор и его соединения, перев. с англ. под ред. И. Л. Кнунянца, Я. М. Варшавского, т. 1, ИЛ, М., 1953.
22. М. Стейси (ред.), Успехи химии фтора, перев. с англ. под ред. А. П. Сергеева, т. 1—2, «Химия», М.—Л., 1964.
23. Ю. Д. Шишков, А. А. Опаловский, Усп. химии, **29**, 760 (1960).
24. O. Ruff, A. Heinzelman, Z. anorg. Chem., **72**, 63 (1911).
25. R. Gatti, R. L. Krieger, J. E. Sicre, H. J. Schumacher, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 655 (1966).
26. W. Hickel, Nucl. Acad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Klasse, 1946, стр. 36.
27. E. G. Rochow, I. Kuzin, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1615 (1952).
28. Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев, А. А. Опаловский, Ж. неорг. химии, **3**, 1731 (1958).
29. Н. С. Николаев, А. А. Опаловский, Там же, **4**, 1174 (1959).
30. Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов, Bul. Inst. Politehnic din Iasi, Serie Noua, **3**, 61 (1957).
31. V. Labaton, J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 86 (1959).
32. A. J. Popov, G. E. Knudson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3921 (1954).
33. A. Sharpe, Quart. Rev., **4**, 115 (1950).
34. V. Gutman, Angew. Chem., **62**, 312 (1950).
35. Н. С. Clark, Chem. Rev., **58**, 869 (1958).
36. H. J. Emeleus, A. G. Sharpe (ed.), Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. 3, Academic Press, N. Y., 1961, стр. 133—168.
37. Я. А. Финалков, Межгаллоидные соединения, Изд. АН СССР, Киев, 1958, стр. 7—108.
38. J. Mager, W. Taube, Ztschr. anorg. allg. Chem., **227**, 336 (1936).
39. H. Bode, Naturwiss., **37**, 477 (1950).
40. H. Bode, Angew. Chem., **62**, 449 (1950).
41. H. Bode, E. Klesper, Ztschr. anorg. allg. Chem., **267**, 97 (1951).
42. H. Bode, Пат. ФРГ 850605 (1952); С. А., **52**, 7632 (1958).
43. H. Bode, E. Klesper, Ztschr. Anorg. allg. Chem., **313**, 161 (1961).
44. P. Lebeau, Ann. chim. phys., **9**, 241 (1906).
45. P. Lebeau, C. r., **141**, 1018 (1905).
46. F. D. Gat, G. Hoyle, J. Chem. Soc., **123**, 654 (1923).
47. S. K. Ray, J. Indian Chem. Soc., **9**, 359 (1932).
48. I. W. H. Harris, J. Chem. Soc., **1932**, 2709.
49. H. W. Cremer, D. R. Duncanson, Там же, **1931**, 1857.
50. N. Ray, Там же, **1931**, 1578.
51. I. Sheft, A. F. Martin, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1557 (1956).
52. A. A. Banks, H. J. Emeleus, A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1949**, 2861.
53. A. A. Woolf, H. J. Emeleus, Там же, **1949**, 2865.
54. И. Н. Гринвуд, Усп. химии, **22**, 445 (1953).
55. Л. Одрит, К. Клейнберг, Неводные растворители, перев. с англ. под ред. Я. М. Варшавского, ИЛ, М., 1955.
56. В. Людер, С. Цуффанти, Электронная теория кислот и оснований, перев. с англ. под ред. М. И. Усановича, Госхимиздат, М., 1949.
57. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, М., 1949.
58. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, А. И. Казарян, Титрование неорганических и органических соединений в неводных средах, Изд. МГУ, М., 1965.
59. A. F. Clifford, H. C. Beadiell, W. W. Jack, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 57 (1957).
60. F. Seel, O. Detmer, Angew. Chem., **70**, 163 (1958).
61. F. Seel, O. Detmer, Ztschr. anorg. allg. Chem., **301**, 113 (1959).

62. N. Bartlett, D. H. Lohmann, J. Chem. Soc., **1962**, 5253.
63. H. Selig, J. Shamir, Inorg. Chem., **3**, 294 (1964).
64. K. O. Christe, A. E. Pavlath, Ztschr. anorg. allg. Chem., **335**, 210 (1965).
65. M. Schmeisser, Science, **143**, 1058 (1964).
66. A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1950**, 3678.
67. Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов, ДАН, **136**, 621 (1961).
68. A. G. Sharpe, J. Chem. Soc., **1950**, 2907.
69. A. G. Sharpe, Там же, **1950**, 3444.
70. A. A. Woolf, Там же, **1950**, 3678.
71. A. A. Woolf, H. J. Emeleus, Там же, **1950**, 1050.
72. P. J. Durrant, B. Durrant, Introduction to advanced inorganic Chemistry, London, 1963.
73. E. D. Whitney, R. O. MacLaren, T. J. Hurley, C. E. Fogle, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4340 (1964).
74. C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams, Inorganic Chemistry, Oxford at the Clarendon Press, vol. 1, 1965, сmp. 444, 465.
75. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев, А. А. Фокеев, Усп. химии, **34**, 1881 (1965).
76. D. C. Bradley, M. E. Redwood, C. J. Willis, Proc. Chem. Soc., **1964**, 416.
77. H. W. Cremer, D. R. Duncan, J. Chem. Soc., **1931**, 2243.
78. E. Wiberg, Angew. Chem., **62**, 449 (1950).
79. L. B. Asprey, J. L. Margrave, M. E. Silverthorn, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2955 (1961).
80. D. H. Kelly, B. Post, R. W. Mason, Там же, **85**, 307 (1963).
81. K. O. Christe, J. P. Guertin, Inorg. Chem., **4**, 905 (1965).
82. K. O. Christe, J. P. Guertin, Там же, **4**, 1785 (1965).
83. D. M. Gardner, W. W. Knipe, J. Mackley, Inorg. Chem., **2**, 413 (1963).
84. R. Kruh, K. Fuwa, T. E. McEver, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4256 (1956).
85. J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. A. Rice, Chem. Rev., **65**, 199 (1965).
86. E. D. Whitney, R. O. McLaren, C. E. Fogle, T. J. Hurley, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2583 (1964).
87. Л. Паулинг, Природа химической связи, перев. с англ. под ред. Я. К. Сыркина, ГИТХЛ, М., 1947, стр. 341.
88. R. L. Adamczak, J. A. Mottern, H. Tieckelmann, J. Phys. Chem., **63**, 2063 (1959).
89. G. Cady, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1431 (1934).
90. V. Winsor, G. Cady, Там же, **70**, 1500 (1948).
91. E. B. R. Prideoux, K. R. Webb, J. Chem. Soc., **1937**, 1.
92. E. B. R. Prideoux, K. R. Webb, J. Chem. Soc., **1939**, 111.
93. M. T. Rogers, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1375 (1952).
94. J. P. Pemsler, D. F. Smith, J. Chem. Phys., **22**, 1834 (1954).
95. Н. С. Николаев, И. М. Малюков, Ж. неорг. химии, **2**, 1587 (1957).
96. H. A. Bernhardt, F. J. Barber, R. A. Gustison, Ind. Eng. Chem., **51**, 179 (1959).
97. A. W. Jahe, G. H. Cady, J. Phys. Chem., **56**, 1106 (1952).
98. А. А. Опаловский, Т. Д. Федотова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., **1967**, № 4, вып. 2, 54.
99. D. F. Smith, Science, **141**, 1039 (1963).
100. G. M. Begun, W. H. Fletcher, D. F. Smith, J. Chem. Phys., **42**, 2236 (1965).
101. H. Moissan, Le fluor at ses composes, Paris, 1900, стр. 123.
102. O. Ruff, A. Braid, Ztschr. anorg. allg. Chem., **214**, 81 (1933).
103. E. B. R. Prideoux, J. Chem. Soc., **89**, 316 (1906).
104. O. Ruff, W. Menzel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **202**, 49 (1931).
105. T. G. Burke, E. A. Jones, J. Phys. Chem., **19**, 1611 (1951).
106. H. J. Emeleus, A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1950**, 164.
107. A. G. Sharpe, H. J. Emeleus, Там же, **1948**, 2135.
108. A. G. Sharpe, Там же, **1949**, 2901.
109. V. Gutmann, H. J. Emeleus, Там же, **1950**, 1046.
110. I. Sheft, H. H. Hyman, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5221 (1953).
111. V. Caglioti, G. Centola, Gazzetta, **63**, 907 (1933).
112. H. S. Booth, C. F. Swinehart, W. C. Morris, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2561 (1932).
113. R. C. L. Mooney, Ztschr. Krist., **98**, 377 (1938).
114. S. Siegel, Acta Cryst., **9**, 493 (1956).
115. W. G. Sly, R. E. Marsch, Там же, **10**, 378 (1957).
116. P. P. Irsa, L. Friedman, J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 77 (1958).
117. M. Schmeisser, E. Scharf, Angew. Chem., **72**, 324 (1960).
118. O. Ruff, R. Keim, Ztschr. anorg. allg. Chem., **193**, 171 (1930).
119. O. Ruff, R. Keim, Там же, **201**, 245 (1931).

120. H. Evans, T. R. Munson, D. D. Wagman, J. Res. Nat. Bureau Stand., **55**, 147 (1955).
121. G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, J. Chem. Soc., **1960**, 2373.
122. G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, Там же, **1958**, 4390.
123. G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, Там же, **1957**, 4212.
124. M. Schmeisser, W. Ludovic, Z. Naturforsch., **206**, 602 (1965).
125. M. T. Rogers, J. L. Speirs, M. B. Panish, H. B. Thompson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 936 (1956).
126. H. J. Emeleus, G. Sharpe, J. Chem. Soc., **1949**, 2206.
127. E. E. Ansley, R. Nichols, P. L. Robinson, Там же, **1953**, 623.
128. L. Helmholtz, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1537 (1940).
129. S. Kirschner (ed.), Advances in the Chem. Coord. Compounds, N. Y., 1961, стр. 514.
130. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1950**, 3037.
131. G. Engel, Ztschr. Krist., **90**, 341 (1935).
132. J. L. Hoard, B. N. Dickinson, Там же, **84**, 436 (1933).
133. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1100 (1920).
134. W. C. Schumb, M. A. Lynch, Ind. Eng. Chem., **42**, 1383 (1950).
135. H. C. Booth, C. F. Swinehart, W. C. Morris, J. Phys. Chem., **36**, 2779 (1932).
136. R. C. L. Mooney, Ztschr. Krist., **98**, 324 (1938).
137. R. C. L. Mooney, Phys. Rev., **47**, 807 (1935).
138. Б. В. Степин, В. Е. Плюшев, Ж. неорг. химии, **7**, 394 (1962).
139. H. L. Wells, Ztschr. anorg. Chem., **1**, 83 (1892).
140. F. D. Chattaway, J. Chem. Soc., **107**, 105 (1915).
141. L. F. Audrieth, J. Klinberg, Non-Aqueous Solvents, N. Y., 1953.
142. H. Spandau, V. Gutmann, Angew. Chem., **64**, 93 (1952).
143. V. Gutmann, Svensk. kem. Tidskr., **68**, 93 (1952).
144. V. Gutmann, M. Baaz, Angew. Chem., **71**, 57 (1959).
145. C. C. Addison, J. C. Sheldon, N. Hodge, J. Chem. Soc., **1956**, 3900.
146. C. C. Addison, J. C. Sheldon, Там же, **1958**, 3142.
147. V. Gutmann, L. Lundqvist, Ztschr. phys. Chem., **203**, 250 (1953).
148. M. T. Rogers, R. D. Pruett, J. L. Speirs, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5286 (1955).
149. H. H. Claasen, B. Winstock, J. G. Malm, J. Chem. Phys., **28**, 285 (1958).
150. D. W. Magnuson, Там же, **27**, 223 (1957).
151. R. D. Burbank, F. N. Bensey, Там же, **27**, 982 (1957).
152. S. Siegel, Acta Cryst., **10**, 380 (1957).
153. Успехи неорганической и элементарноорганической химии, перев. с англ., нем. и франц. под ред. И. В. Тананаева, ИЛ, М., 1963, стр. 220.
154. E. L. Muetterties, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3686 (1957).

Институт неорганической химии
Сибирского отд. АН СССР