

УДК 546.161.1

ГИДРОФТОРИДЫ

А. А. Опаловский и Г. Д. Федотова

В обзоре представлены сведения о гидрофторидах металлов. Рассмотрены методы синтеза гидрофторидов, их физические и химические свойства. Обсуждаются работы по исследованию водородной связи в гидрофторидах и их строения. На основании рассмотренных данных намечены основные направления исследований в этой области.

Библиография — 190 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2097
II. Синтез гидрофторидов	2099
III. Свойства гидрофторидов	2103
IV. Строение гидрофторидов и водородная связь в них	2109

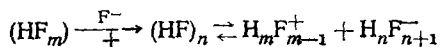
I. ВВЕДЕНИЕ

Фтор является очень реакционноспособным элементом и образует соединения со всеми химическими элементами. Высокая электроотрицательность фтора и его малый ионный радиус в значительной степени обуславливают своеобразие свойств и многочисленность фторсодержащих соединений. Среди соединений фтора можно отметить такие интересные классы веществ, как галоидные соединения фтора¹⁻⁴ и фториды благородных газов⁵⁻⁷, развитие исследований которых связано с общими успехами химии неорганических фторидов, достигнутыми за последние десятилетия.

Так как для фтора известны многочисленные комплексные соединения, в которых он является лигандом^{8, 9}, интересно рассмотреть взаимодействие неорганических фторидов с фторсодержащими растворителями. Среди них, в первую очередь, следует отметить фтористый водород, специфические свойства которого являются причиной все более возрастающего интереса к нему как к растворителю⁹.

Высокое значение диэлектрической постоянной и малая вязкость HF делают его хорошим ионизирующим растворителем. Фтористый водород является ассоциированной жидкостью, его самоионизация протекает по

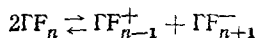
схеме ¹⁰:



Константа равновесия этого процесса при 0°⁹ составляет $2,07 \cdot 10^{-11}$.

Реакции в безводном фтористом водороде обычно связаны с участием самого растворителя. Своеобразие свойств HF обуславливает многообразие соединений, образующихся при взаимодействии фторидов с фтористым водородом и его растворами ¹¹.

Характерной особенностью взаимодействия многих фторидов с безводным фтористым водородом является сольватация их молекулами HF. Отметим, что этот процесс характерен не только для фтористого водорода, но и, например, для галоидных соединений фтора. Так, известно, что эти соединения подвержены самоионизации в жидком состоянии ¹²⁻¹⁵:



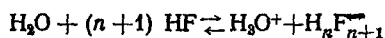
и их взаимодействие с рядом неорганических фторидов, как показали исследования последних лет, обусловлено наличием указанных ионов в растворе, а сам процесс образования фторгалогенатов MGF_{n+1} ($\text{MF} \cdot \text{GF}_n$) можно рассматривать как сольватацию фторидов фторгалогидным соединением ^{16, 17}.

Сольватирующая способность фтористого водорода хорошо иллюстрируется данными Джейча и Кэди ¹⁸, которые установили, что хорошо растворимые фториды проявляют более сильную способность присоединять молекулы HF. Однако эти авторы дают лишь приближенный состав дионной фазы для насыщенного раствора фторидов в HF после центрифугирования, поэтому их данные нельзя считать окончательным доказательством существования сольватов определенного состава как индивидуальных соединений.

Наиболее полная информация о процессах сольватации неорганических фторидов фтористым водородом получена при физико-химическом анализе двойных и тройных систем, содержащих фтористый водород и фториды металлов. Результаты изучения диаграмм плавкости в системах $\text{HF}-\text{MF}_m$ и изотермической растворимости в системах $\text{HF}-\text{MF}_m-\text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют об образовании в них индивидуальных соединений состава $\text{MF}_m \cdot n\text{HF}$, которые носят название кислых фторидов или гидрофторидов соответствующих элементов.

Образование гидрофторидов в безводном фтористом водороде можно объяснить следующим образом. Фтористый водород — чрезвычайно кислый растворитель и ионные фториды являются по отношению к HF сильными основаниями, так как диссоциируют в нем с образованием фторид-ионов ¹⁹. Это приводит к смещению равновесия самоионизации HF в сторону образования полимерных анионов $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$, которые в сочетании с катионами металла образуют гидрофториды. Следует отметить, что большой склонностью фтористого водорода к сольватации аниона F^- обусловлен тот факт, что фториды многих металлов сильнее диссоциированы во фтористом водороде, чем их гидроокиси в воде, хотя диэлектрические постоянные этих растворителей близки ²⁰. С этой точки зрения становится понятным, почему гидрофториды представлены в первую очередь соединениями одно- и двухвалентных металлов, фториды которых отличаются по типу диссоциации в HF от фторидов многовалентных элементов, имеющих молекулярную растворимость во фтористом водороде ^{21, 22} или проявляющих в нем кислотные свойства, то есть являющихся акцепторами фторид-иона ^{23, 24}.

Образование гидрофторидов возможно и в водных растворах фтористого водорода, так как здесь имеет место процесс автокомплексобразования:



При этом число присоединенных молекул HF в образующихся гидрофторидах возрастает с уменьшением концентрации воды в растворе.

Интересно отметить, что сольватация фтористым водородом наблюдается не только в случае простых фторидов, но характерна также для некоторых комплексных фторидов, если они устойчивы в безводном HF и его высококонцентрированных растворах. Так, при исследовании тройных систем типа $\text{HF} - \text{H}_2\text{MF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$) установлено, что в случае гексафторгерманатов рубидия, цезия и аммония и гексафторстаннатов рубидия и цезия в твердой фазе образуются сольваты $\text{H}_2\text{MF}_6 \cdot n\text{HF}$ ²⁵⁻²⁷.

Первые исследования гидрофторидов были связаны, прежде всего, с практическим их применением. Наиболее важно использование этих соединений в процессе получения фтора электролизом. Этот метод, впервые использованный в 1886 г. Муассаном ²⁸, был в дальнейшем развит и усовершенствован и в настоящее время является основным промышленным способом производства элементарного фтора, так как позволяет получать этот важный продукт химической промышленности достаточно чистым и с хорошим выходом ²⁹⁻³¹. В качестве других примеров использования гидрофторидов следует отметить применение бифторида калия для получения чистого безводного фтористого водорода ³²⁻³⁴. Бифторид натрия нашел широкое применение для получения безводного фтористого водорода из водных растворов ³⁵ и для очистки фтора от фтористого водорода в промышленном производстве ^{29, 30}.

Исследования гидрофторидов интересны с точки зрения развития наших знаний по химии фтора, так как с ними связаны важные теоретические проблемы, касающиеся механизма сольватации фторидов фторсодержащими растворителями, закономерностей строения гидрофторидов и природы химической связи в них.

Однако до сих пор единственными обобщениями работ по исследованию гидрофторидов являются лишь главы монографий Саймонса ³⁶ и Рысса ⁸. Появившиеся за последние 10—15 лет публикации по этому вопросу, а также общий прогресс в развитии химии неорганических фторидов позволяют в ряде случаев по-иному оценить ранее выполненные исследования и сделать новые выводы и обобщения. В нашем обзоре рассматриваются известные в настоящее время данные о методах синтеза гидрофторидов, их физических и химических свойствах, строении и природе химической связи в них, а также обсуждаются перспективы дальнейших исследований в этой области химии. Вопросы промышленного использования гидрофторидов нами не рассматриваются, этому посвящена специальная литература.

II. СИНТЕЗ ГИДРОФТОРИДОВ

Первое сообщение о синтезе гидрофторидов щелочных металлов появилось в работе Берцелиуса ³⁷, который получил бифториды лития, натрия и калия растворением соответствующих фторидов в плавиковой кислоте, а бифторид аммония — нагреванием водного раствора фторида. Позднее бифторид калия был синтезирован Фреми ³⁸ из K_2CO_3 и раствора HF и получил название соли Фреми. Бородин получил бифториды NaF.

·HF и $\text{KF} \cdot \text{HF}$ путем испарения растворов фторидов в органических кислотах ³⁹.

Из раствора бифторида калия в безводном фтористом водороде Муассан ⁴⁰ синтезировал соединения состава $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ и $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$. Была сделана попытка получить гидрофториды калия $\text{KF} \cdot n\text{HF}$ путем испарения растворов $\text{KF} \cdot \text{HF}$ в плавиковой кислоте, однако при этом удалось получить только $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$, загрязненный K_2SiF_6 ⁴¹.

Впервые о синтезе гидрофторидов рубидия $\text{RbF} \cdot \text{HF}$ и $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$ в смеси с $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$ было сообщено в работе ⁴². Но авторы более поздних исследований ^{43, 44} утверждают, что соединения, полученные Эггелингом и Мейером ⁴², являются на самом деле гексафторсиликатами рубидия, авторы ⁴² описывают синтез $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$, содержащего небольшую примесь Rb_2SiF_6 , из раствора Rb_2CO_3 в 40%-ной плавиковой кислоте. В работе ⁴¹ приведено описание синтеза гидрофторидов $\text{RbF} \cdot \text{HF}$ и $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$ из раствора фторида рубидия в плавиковой кислоте и $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$ из безводного фтористого водорода.

Для фторида цезия сообщалось о существовании следующих кислых солей: $\text{CsF} \cdot \text{HF}$ ⁴⁵, $\text{CsF} \cdot 1,5\text{HF}$, $\text{CsF} \cdot 2\text{HF}$ (продукт приблизительного состава) ⁴⁶, которые были синтезированы из безводного фтористого водорода.

Как следует из ряда сообщений, фторид одновалентного серебра также образует кислые соли. Так, Гунц ⁴⁷ описал получение гидрофторида $\text{AgF} \cdot \text{HF}$ из раствора AgF в плавиковой кислоте. Гидрофторид состава $\text{AgF} \cdot 3\text{HF}$ образуется в растворе HF, а также при действии газообразного фтористого водорода на сухой фторид серебра при 13° ^{21, 48}.

Для одновалентного таллия были получены, кроме бифторида ⁴⁹, кислые фториды состава $\text{TlF} \cdot 2\text{HF}$ ⁵⁰ и $\text{TlF} \cdot 2\text{HF} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ⁵¹, однако в дальнейшем было показано, что последнее соединение является гексафторсиликатом ⁵².

Все перечисленные работы касаются синтеза гидрофторидов одновалентных металлов, фториды которых хорошо растворимы в HF и его растворах. Для фторидов других металлов, гораздо менее растворимых в HF, кислые соли до недавнего времени почти не были известны. Был получен только гидрофторид бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ ⁵³ и указывалось на существование соединения состава $\text{PbF}_2 \cdot 2,5\text{HF}$ на основании данных ⁵⁴ по изучению давления пара в системе $\text{HF} - \text{PbF}_2$. Сообщения о существовании кислых фторидов состава $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁵, $\text{MF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) ⁵⁶ были ошибочными; полученные авторами этих работ вещества являлись гексафторсиликатами ^{57, 58}. Вызывает сомнение и раннее сообщение о синтезе гидрофторида цинка из раствора фторида в плавиковой кислоте ⁵⁹.

Несмотря на то, что о существовании соединений состава $\text{MF}_m \cdot n\text{HF}$ было известно давно и сообщения об их синтезе имеются в ряде перечисленных выше работ, следует отметить, что значительная часть этих данных вызывает сомнение. Это обусловлено, прежде всего, тем, что уровень экспериментальной техники не позволял авторам ранних исследований получить чистые гидрофториды в индивидуальном состоянии. Большинство синтезированных соединений, по признанию самих же авторов, содержало примесь гексафторсиликатов или гидрофторидов другого состава. Кроме того, индивидуальность получаемых гидрофторидов в подавляющем большинстве случаев устанавливалась только по результатам химического анализа, что особенно заставляет сомневаться в приводимом в этих работах составе соединений, так как большинство гидрофторидов неустойчивы даже при комнатной температуре и теряют присоединенные молекулы HF. Об этом может свидетельствовать и тот факт, что некото-

рые физические константы для гидрофторидов одного и того же состава в разных работах не совпадают.

Применение методов физико-химического анализа к исследованию взаимодействия фторидов металлов с фтористым водородом и его растворами позволило получить точные сведения о составе и условиях синтеза гидрофторидов.

Первыми работами в этой области были исследования диаграмм плавкости, выполненные Руффом и Штаубом⁶⁰ для системы HF—NH₃, Кэди⁶¹ — для системы HF—KF. Позднее были изучены соответствующие двойные системы с фторидами рубидия и цезия^{62, 63}. Полученные при этом результаты свидетельствуют об образовании в системах HF—MF в качестве индивидуальных соединений следующих гидрофторидов: KF·*n*HF (*n*=1; 2; 2,5; 3; 4), RbF·*n*HF (*n*=2; 3; 3,5; 4,5), CsF·*n*HF (*n*=1; 2; 3; 6), NH₄F·*n*HF (*n*=1; 2; 3; 5). В дальнейшем данные по системе HF—NH₃ были существенно уточнены Эйлером и Веструмом⁶⁴, которые отрицают существование соединения состава NH₄F·2HF.

Важным этапом в изучении методов синтеза гидрофторидов явились исследования методом изотермической растворимости тройных систем HF—MF—H₂O (M=Li, Na, K), выполненные Тананаевым^{65–67}. Ценность полученных при этом результатов состоит в том, что была доказана возможность синтеза всего ряда гидрофторидов натрия NaF·*n*HF (*n*=1; 2; 3; 4) и калия KF·*n*HF (*n*=1; 2; 2,5; 3; 4) из водных растворов HF, что дает несомненное преимущество по сравнению с использованием безводного фтористого водорода. В системе HF—LiF—H₂O, изученной до 75% HF, было установлено образование гидрофторида LiF·HF, однако вследствие длительности превращения LiF→LiF·HF в твердой фазе системы рекомендовалось получать бифторид лития кристаллизацией из насыщенного раствора LiF в плавиковой кислоте⁶⁵.

При предпринятом позднее повторном изучении системы HF—NaF—H₂O⁶⁸ и части системы HF—NaF⁶⁹ были получены гидрофториды, состав которых аналогичен установленному ранее⁶⁶.

Дальнейшее исследование систем типа HF—MF—H₂O было предпринято авторами настоящего сбора. При изучении высококонцентрированной области системы HF—LiF—H₂O, включая безводный фтористый водород, нами не было обнаружено фазовых превращений бифторида лития, хотя наблюдалось заметное повышение его растворимости⁷⁰. Результаты проведенного изучения систем HF—RbF—H₂O и HF—CsF—H₂O во всем диапазоне концентраций HF показывают, что взаимодействие в них приводит к образованию гидрофторидов состава: RbF·*n*HF (*n*=1; 2; 3; 3,5), CsF·*n*HF (*n*=1; 2; 3)⁷¹. В системе HF—CF—H₂O нами не обнаружено соединений промежуточного состава между CsF·HF и CsF·2HF, так же как и в системе HF—CsF⁶³. Очевидно, что сообщение о синтезе гидрофторида цезия состава CsF·1,5HF ошибочно и авторы⁴⁶ получили смесь.

При изучении системы HF—NH₄F—H₂O в качестве твердых фаз обнаружены гидрофториды состава NH₄F·HF и NH₄F·3HF⁷². Для фторида серебра в тройной системе были получены кислые соли 3AgF·2HF, AgF·HF, AgF·2HF, AgF·3HF, AgF·5HF и соединение несколько неожиданного состава 6AgF·7HF·2H₂O⁷³.

Результаты исследования двойных и тройных систем, содержащих фториды щелочных металлов и фтористый водород, позволяют выявить некоторые общие закономерности процессов сольватации этих фторидов молекулами HF и образования гидрофторидов. Растворимость фторидов щелочных металлов и способность к сольватации во фтористом водороде возрастают с увеличением ионного радиуса катиона, что, очевидно, связано с уменьшением энергии их кристаллической решетки при переходе

от LiF к CsF. Максимальное число присоединенных молекул HF для фторида цезия равно шести, тогда как для лития известен только бифторид LiF·HF. По своей растворимости в HF указанной закономерности подчиняется и фторид аммония. Тот факт, что NH₄F образует гидрофторид с большим числом присоединенных молекул HF, чем RbF, объясняется, вероятно, его способностью образовывать водородные связи двух типов: F—H...F и N—H...F.

Фторид одновалентного серебра, если учитывать ионный радиус Ag⁺, должен занимать в рассматриваемом ряду положение между фторидами натрия и калия, однако этого не наблюдается, что может быть обусловлено разным электронным строением катионов щелочных металлов и серебра.

Для фторида таллия, обладающего самой высокой растворимостью в HF из фторидов одновалентных металлов, следовало бы ожидать сильно выраженной склонности к сольватации. Однако изучение соответствующих систем с фторидом таллия не проводилось, в связи с чем этот вопрос остается невыясненным и в настоящее время неизвестны другие гидрофториды, кроме TlF·HF и TlF·2HF.

Возможность получения гидрофторидов щелочноземельных металлов из водных растворов фтористого водорода ранее считалась маловероятной⁸, хотя данные Джейча и Кэди¹⁸ свидетельствовали о склонности этих фторидов к присоединению HF. Николаевым и Икрами¹¹ при исследовании систем HF—MF₂—H₂O (M=Ca, Sr, Ba) были получены гидрофториды следующего состава: CaF₂·2HF, SrF₂·nHF (n=1; 2; 2,5), BaF₂·nHF (n=1; 3; 4,5). Сходство поведения во фтористом водороде и его растворах с фторидами щелочноземельных металлов обнаруживает фторид двухвалентного свинца, для которого в системе HF—PbF₂—H₂O установлено образование гидрофторида PbF₂·2,5HF⁷⁴.

Процесс взаимодействия фторидов щелочноземельных металлов и свинца с фтористым водородом подчиняется той же зависимости от ионного радиуса катиона, что и для фторидов щелочных металлов, исключением является аномально высокая растворимость фторида стронция в безводном HF. Сравнение результатов исследования систем HF—MF₂—H₂O (M=Ca, Sr, Ba, Pb) показывает, что образование в них гидрофторидов начинается, как правило, при большей концентрации HF в растворе, чем в случае фторидов одновалентных металлов, очевидно, ввиду большей прочности кристаллической решетки MF₂.

Проведенное в последнее время изучение систем HF—MF₂—H₂O (M=Cu, Zn, Cd) в работах^{75, 76} показало, что фториды меди, цинка и кадмия, несмотря на их очень низкую растворимость в безводном HF и его концентрированных растворах, также образуют гидрофториды: CuF₂·3HF, ZnF₂·2HF, CdF₂·HF. Это позволяет надеяться, что гидрофториды могут быть получены и для других малорастворимых в HF фторидов двухвалентных металлов, таких как HgF₂, MnF₂ и другие.

Отметим, что при исследовании систем HF—UF₄—H₂O⁷⁷ и HF—ThF₄—H₂O⁷⁸, для которых характерна низкая растворимость фторидов во всем диапазоне концентраций фтористого водорода, установлено образование в твердой фазе соединений состава UF₄·4HF, ThF₄·HF·H₂O, ThF₄·4HF, однако свойства этих соединений не изучались и природа их не выяснена.

Заканчивая рассмотрение методов синтеза гидрофторидов, отметим, что они сводятся к использованию реакций взаимодействия фторида с раствором фтористого водорода (условия синтеза определяются изотермой растворимости HF—MF_m—H₂O) или безводным HF (условия определяются диаграммой плавкости HF—MF_m). Можно указать также на

возможность синтеза этих соединений путем термического разложения гидрофторидов с большим содержанием HF. Основные известные в настоящее время данные о сольватации фторидов фтористым водородом приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Сольватация фторидов одно- и двухвалентных металлов фтористым водородом

Фторид	Ионный радиус катиона, А, по Белову и Бокио	Растворимость в безводном HF при 0°, вес. %	Число молей HF в гидрофторидах MF _m ·nHF	Фторид	Ионный радиус катиона, А, по Белову и Бокио	Растворимость в безводном HF при 0°, вес. %	Число молей HF в гидрофторидах MF _m ·nHF
LiF	0,68	9,36	1	CaF ₂	1,04	1,05***	2
NaF	0,98	21,79	1; 2; 3; 4	SrF ₂	1,20	12,76***	1; 2; 2,5
KF	1,33	27,68	1; 2; 2,5; 3; 4	BaF ₂	1,28	4,52***	1; 3; 4,5
RbF	1,49	56,50	1; 2; 3; 3,5; 4,5	PbF ₂	1,26	3,40	2,5
CsF	1,65	66,60	1; 2; 3; 6	CuF ₂	0,80	0,008	3
NH ₄ F	1,43*	29,04	1; 3; 5	ZnF ₂	0,83	0,02	2
AgF	1,13	38,20	0,66; 1; 2; 3; 5	CdF ₂	0,99	0,20	1
TlF	1,36	81,80**	1; 2				

Примечание: * по Гольдшмидту; ** -7,8°; *** -3,3°.

До настоящего времени не удалось получить гидрофториды, содержащие в качестве катионов два разных металла. В принципе их существование можно установить при исследовании соответствующих двойных или тройных систем.

Изучение изотермической растворимости в системах типа HF—MF—M'F (M, M'—щелочной металл)⁷⁰ показало, что в качестве твердых фаз в них реализуются гидрофториды такого же состава, что и в системах HF—M(M')F, причем широкое поле кристаллизации имеет гидрофторид, менее растворимый во фтористом водороде. Образование твердых растворов и двойных соединений в системах не происходит. Характер взаимодействия в них определяется, прежде всего, разницей в величинах растворимости фторидов в HF и их различной способностью к сольватации.

III. СВОЙСТВА ГИДРОФТОРИДОВ

Гидрофториды металлов представляют собой белые кристаллические вещества. Для бифторидов щелочных металлов⁷⁹ и гидрофторидов щелочноземельных металлов⁸⁰ были определены пикнометрические плотности (табл. 2).

Растворы всех гидрофторидов в воде имеют кислую реакцию. Конгруэнтно растворимы в воде бифториды всех щелочных металлов (кроме

ТАБЛИЦА 2

Пикнометрические плотности гидрофторидов

Соединение	$d_{25}, \text{г/см}^3$	Соединение	$d_{25}, \text{г/см}^3$
LiF·HF	$2,05 \pm 0,01$	BaF ₂ ·HF	$4,603 \pm 0,004$
RbF·HF	$3,1 \pm 0,2$	CaF ₂ ·2HF	$2,613 \pm 0,004$
CsF·HF	$3,7 \pm 0,2$	SrF ₂ ·2,5HF	$3,068 \pm 0,004$
TlF·HF	$6,3 \pm 0,3$	BaF ₂ ·3HF	$3,56 \pm 0,01$
SrF ₂ ·HF	$3,999 \pm 0,004$	BaF ₂ ·4,5HF	$2,947 \pm 0,004$

$\text{LiF} \cdot \text{HF}$) и аммония, а также $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ при (40°), $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$, $\text{CsF} \cdot 2\text{HF}$, $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$, что следует из результатов исследования изотермической растворимости в системах^{65–67, 68, 71}. Растворимость бифторидов натрия, калия и аммония в воде растет с температурой^{66, 67, 81–83}. В этиловом спирте бифториды нерастворимы⁸⁴. Изотермы тройных систем $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl} - \text{KHF}_2$ ⁸⁵, $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HF}_2$ ⁸⁶, $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{F} - \text{NH}_4\text{HF}_2$ ⁸⁷ имеют эвтонический характер.

Энтальпии растворения гидрофторидов щелочных металлов и аммония в воде были впервые определены авторами^{88–90}, позднее эти данные были уточнены^{91, 92} (табл. 3). Найденное в работе⁹¹ стандартное значе-

ТАБЛИЦА 3

Энтальпии растворения гидрофторидов в воде ($298,16^\circ\text{K}$)

Соединение	$\text{LiF} \cdot \text{HF}$	$\text{NaF} \cdot \text{HF}$	$\text{KF} \cdot \text{HF}$	$\text{RbF} \cdot \text{HF}$	$\text{CsF} \cdot \text{HF}$	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	$\text{AgF} \cdot \text{HF}$	$\text{KF} \cdot 2\text{HF}$	$\text{KF} \cdot 3\text{HF}$
$-\Delta H^\circ$, ккал/моль	18,60	6,2	6,0	5,31	3,73	4,85	2,0	8,0	8,6

ТАБЛИЦА 4

Температуры плавления гидрофторидов

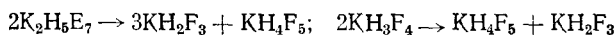
Соединение	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Соединение	Т. пл., $^\circ\text{C}$
$\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$	60,5	$\text{RbF} \cdot 3,5\text{HF}$	34–40
$\text{NaF} \cdot 4\text{HF}$	39,8	$\text{RbF} \cdot 4,5\text{HF}$	23,0
$\text{KF} \cdot \text{HF}$	238,7	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	126,3
$\text{KF} \cdot 2\text{HF}$	71,7	$\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$	23,4
$\text{KF} \cdot 2,5\text{HF}$	64,3	$\text{NH}_4\text{F} \cdot 5\text{HF}$	–8,2
$\text{KF} \cdot 3\text{HF}$	65,8	$\text{CsF} \cdot \text{HF}$	176,0
$\text{KF} \cdot 4\text{HF}$	72,0	$\text{CsF} \cdot 2\text{HF}$	50,2
$\text{RbF} \cdot \text{HF}$	204–205	$\text{CsF} \cdot 3\text{HF}$	32,6
$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$	51,7	$\text{CsF} \cdot 6\text{HF}$	–42,3
$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$	45,0		

ние энтропии иона HF_2^- 16 кал/град·моль отличается от вычисленного ранее (26 кал/град·моль)⁹³. Для гидрофторидов $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ и $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$ были определены их энтальпии растворения в безводном фтористом водороде, равные соответственно –5,76 и –3,35 ккал/моль⁹⁴.

Термические свойства гидрофторидов представляют интерес, прежде всего, в связи с практическим применением этих соединений, они наиболее изучены для гидрофторидов щелочных металлов и аммония.

Первоначально определенные температуры плавления гидрофторидов щелочных металлов в большинстве своем были ошибочными, что объясняется наличием примесей в исследуемых соединениях и отклонением их состава от стехиометрического. Так, для бифторида калия сначала были найдены следующие значения температуры плавления: 227° ⁹⁵, 215 – 225° ⁹⁶, 217° ⁹⁷; для бифторида цезия: 142° ⁴⁶, для $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$: 105° ⁴⁰ и 70° ⁹³. Позднее температуры плавления гидрофторидов были установлены с большей точностью при исследовании диаграмм плавкости^{61–64}. Сравнение этих величин (табл. 4) показывает, что температура плавления гидрофторидов щелочных металлов уменьшается при переходе от натрия к цезию и с увеличением числа присоединенных молекул HF.

Гидрофторид натрия $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ плавится incongruently⁶⁹. Все гидрофториды калия, по данным Кэди⁶¹, плавятся congruently. Однако авторы недавно опубликованной работы⁹⁹, на основании проведенного ими термодинамического расчета реакций разложения гидрофторидов, реализующихся в качестве индивидуальных соединений в системе $\text{HF}-\text{KF}$ ⁶¹, утверждают, что соединения состава $\text{KF} \cdot 2,5\text{HF}$ и $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$ существуют только в твердом состоянии и при плавлении разлагаются по схемам:



Для процесса плавления бифторида калия определены значения энтальпии и энтропии плавления, равные соответственно $1,582 \pm 0,003$ ккал/моль и $3,09 \pm 0,01$ кал/град·моль^{100, 101}. Свойства расплавов гидрофторидов калия исследовал ряд авторов в связи с их использованием в процессе производства элементарного фтора. Установлено, что добавление к гидрофторидам $\text{KF} \cdot \text{HF}$ и $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ фторидов лития и натрия, несмотря на их низкую растворимость в этих расплавах, заметно снижает температуру плавления^{61, 102, 103}. Изучены вязкость и плотность расплавов $\text{KF}-\text{HF}$ и влияние на них добавок фторида лития¹⁰⁴.

На основании изучения плотности и вязкости расплавов системы $\text{HF}-\text{NH}_4\text{F}$ Семерикова и Алабышев¹⁰⁴ предположили, что электролитическая диссоциация гидрофторидов аммония протекает отлично от гидрофторидов металлов: гидрофториды аммония диссоциированы в незначительной степени, они лишь способствуют диссоциации фтористого водорода. С этой точки зрения на механизм диссоциации $\text{NH}_4\text{F} \cdot n\text{HF}$ не согласны авторы¹⁰⁵, которые изучили системы $\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{HF}_2$ и $\text{NH}_4\text{HF}_2-\text{KNF}_2$ и определили значение энтальпии плавления NH_4HF_2 . Они считают, что бифторид аммония в расплаве диссоциирует по схеме: $\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightleftharpoons \text{HF}_2^- + \text{NH}_4^+$, то есть так же, как бифториды металлов, и предложенный авторами¹⁰⁴ механизм диссоциации гидрофторидов аммония неверен. Энтальпия плавления бифторида аммония составляет 15,68 ккал/моль¹⁰⁶. Для гидрофторида $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$ определена энтропия плавления, равная 16 кал/град·моль⁶⁴.

Работы, посвященные исследованию термической устойчивости гидрофторидов, касаются, в основном, бифторидов щелочных металлов. Вартенберг и Боссе¹⁰⁷ приводят следующие значения температуры быстрого разложения бифторидов:

$\text{LiF} \cdot \text{HF}$	$\text{NaF} \cdot \text{HF}$	$\text{KF} \cdot \text{HF}$	$\text{RbF} \cdot \text{HF}$	$\text{CsF} \cdot \text{HF}$
210°	270°	310—440°	500—600°	550—670°

Для бифторида лития указывались следующие температуры разложения: 105°¹⁰⁸ и 27°⁶⁵. Более точное значение температуры разложения $\text{LiF} \cdot \text{HF}$, равное 129,5°, было определено при измерении зависимости давления пара HF над $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ от температуры (36—118°)⁷⁹. При 25° давление пара HF над $\text{LiF} \cdot \text{HF}$, по данным⁹¹, равно 1,89 мм рт. ст. В последних двух работах были определены также значения термодинамических функций для реакции диссоциации $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ (табл. 5).

Давление пара HF над бифторидом натрия изучали многие авторы различными методами в связи с применением NaF в качестве поглотителя фтористого водорода в ряде технологических процессов. Были получены уравнения температурной зависимости давления пара HF и определена энтальпия разложения бифторида натрия^{109—113}. Значение $\Delta H_{\text{разл.}}$ $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ было вычислено также из результатов калориметрических измерений^{113, 114} (табл. 6). Температура разложения бифторида натрия рав-

ТАБЛИЦА 5

Значения термодинамических функций для реакций диссоциации бифторидов лития и калия (298,16° К)

Термодинамические функции	LiF·HF	Ссылки на литературу	KF·HF	Ссылки на литературу
ΔC_p° , кал/град·моль	0,35	79	0,32	100
ΔS° , кал/град·моль	16,97	91	32,52	100
$\Delta(F^\circ - H_0^\circ)/T$, кал/град·моль	—	—	29,86	100
$\Delta(H^\circ - H_0^\circ)$, ккал/моль	—	—	0,791	100
ΔF° , ккал/моль	3,50	79	11,63	100
ΔH° , ккал/моль	$13,7 \pm 0,3$	79	21,32	79
	$13,41 \pm 0,05$	91	21,1	99

ТАБЛИЦА 6

Термическая устойчивость бифторида натрия

Интервал температур, °С	Температурная зависимость давления пара HF	ΔH разл., ккал/моль	Ссылки на литературу
37—100	$\lg p_{атм} = 6,677 - 3940/T$	18,0	109
40—120	$\lg p_{мм} = 11,19 - 4292/T$	19,6	110
100—250	—	14,8	111
126—205	$\lg p_{мм} = 9,97 - 3830/T$	17,5	112
157—269	$\lg p_{мм} = 9,475 - 3521/T$	16,1	113
		17,9	114

на 278°¹¹¹. Изменение энтропии при разложении NaF·HF равно 26,35 кал/град·моль¹¹⁰. Для изменения свободной энергии реакции диссоциации NaF·HF Фишер¹¹³ получил уравнение:

$$\Delta F^\circ = 16,11 \cdot 10^3 - 30,17 T \quad (157-269^\circ)$$

Для энтальпии разложения гидрофторида NaF·2HF получены значения 10,3 ккал/моль¹¹⁵ и 9,0 ккал/моль⁶⁴.

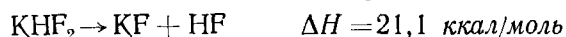
Давление пара HF над бифторидом калия изучались в связи с проблемой получения фтора с минимальной примесью HF и использованием KF·HF для получения безводного фтористого водорода. Этому вопросу посвящено исследование Моргена и Хильдебрандта¹¹⁶, проведенное в интервале температур 230,5—347,5°. Фреденхаген и Каденбах⁹⁶ нашли, что KF·HF начинает разлагаться при 400°, а окончательное удаление HF заканчивается при 504°. Они отметили также влияние следов воды в KF·HF на ход его термического разложения. На неравномерность процесса термического разложения бифторида калия указывали также авторы¹¹⁷, которые установили, что температура быстрого разложения бифторида калия равна 600—620°. При добавлении к расплаву KF·HF фторида натрия давление пара HF сначала несколько снижается, а при содержании NaF более 5% возрастает¹¹⁸.

Веструм и Питцер¹⁰⁰ получили для давления диссоциации KF·HF в интервале температур 196—238,8° следующую зависимость:

$$\lg p_{мм} = 8,57 - 4000/T$$

и определили значения термодинамических функций реакции диссоциации (табл. 5).

Изучение давления пара HF над расплавами HF—KF различного состава провел Кэди⁶¹. Как следует из данных⁶¹, ранее найденные значения p_{HF} над KF·HF и KF·3HF при 100 и 150°¹¹⁹ были ошибочными. Данные Кэди⁶¹ были использованы в дальнейшем авторами⁹⁹ для установления взаимосвязи между равновесным давлением пара HF и составом расплава HF—KF. Были определены энтальпии разложения гидрофторидов:



Для бифторидов рубидия и цезия давление диссоциации не изучалось. Стандартные значения энтальпий разложения RbF·HF и CsF·HF получены из калориметрических измерений и равны соответственно 21,8 и 25,0 ккал/моль¹¹⁴.

Давление паров бифторида аммония было измерено в интервале температур 70—110°⁹⁴ и 130—237°¹⁰⁶. Энтальпия реакции $\text{NH}_4\text{HF}_{2\text{тв.}} \rightarrow \text{NH}_4\text{F}_{\text{тв.}} + \text{HF}_{\text{газ}}$ составляет 51,9 ккал/моль (данные термохимического исследования¹¹⁵) или 51,1 (данные измерения давления пара⁹⁴). Вычислены значения энтальпий сублимации (17,05 ккал/моль) и испарения (1,2 ккал/моль) и найдена энтальпия разложения бифторида аммония в парах, равная 33,85 ккал/моль¹⁰⁶.

Измерение давления паров $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$ дало зависимость⁶⁴:

$$P_{\text{мм}} = -5288/T + 20,97 \quad (-10 \div + 23,4^\circ)$$

Для энтальпии реакции разложения $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}_{\text{тв.}} \rightarrow \text{NH}_4\text{HF}_{2\text{тв.}} + 2\text{HF}_{\text{газ}}$ получены значения 17,6 ккал/моль¹¹⁵ и 17,1 ккал/моль⁹⁴.

Относительно термической устойчивости других гидрофторидов щелочных металлов имеются лишь отрывочные, обычно только качественные сведения. Так, известно, что гидрофториды NaF·3HF и NaF·4HF при комнатной температуре на воздухе превращаются в бифторид⁶⁶. В этих же условиях гидрофториды калия разлагаются до KF·2HF, который превращается в бифторид калия при 150°⁶⁷. Гидрофторид RbF·2HF, устойчивый при комнатной температуре, начинает отщеплять фтористый водород при 100—110°⁴² и переходит в RbF·HF после длительного нагревания при 150—190°⁴⁴.

Термическая устойчивость всего ряда гидрофторидов щелочноземельных металлов была исследована авторами обзора¹²⁰ методом термогравиметрического анализа. Установлены схемы реакций разложения гидрофторидов и определены промежуточные продукты реакций, протекающих ступенчато. При разложении гидрофторидов бария обнаружено существование ранее неизвестного соединения $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$. Изучена кинетика процесса разложения гидрофторидов и определены кинетические параметры для отдельных стадий реакции (табл. 7).

По данным измерения давления пара HF в системе HF—PbF₂ для гидрофторида $\text{PbF}_2 \cdot 2,5\text{HF}$ при 0° $p_{\text{HF}} = 0,016 \text{ атм}$, $\Delta H_{\text{разл.}} = 4,5 \text{ ккал/моль}$ ⁵⁴.

Анализ имеющихся данных по термической устойчивости гидрофторидов щелочных и щелочноземельных металлов показывает, что их устойчивость понижается с увеличением числа присоединенных молекул HF, а также при уменьшении ионного радиуса катиона и увеличении его поляризующей способности.

Исследованию термодинамических свойств гидрофторидов одновалентных металлов и аммония посвящен цикл работ Веструма с сотр. 79, 98, 100, 114. Была измерена теплоемкость $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ и $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ (10—298,16° K); $\text{KF} \cdot \text{HF}$ (20—500° K); $\text{RbF} \cdot \text{HF}$, $\text{CsF} \cdot \text{HF}$, $\text{TlF} \cdot \text{HF}$ (7—305° K)

ТАБЛИЦА 7

Кинетические параметры реакций разложения гидрофторидов щелочноземельных металлов

Схема разложения	Температура максимально- го развития реакции, °C	Порядок реакции (n)	Энергия активации, ккал/моль	Частотный фактор, моль ¹⁻ⁿ ·л ⁿ ·мин ⁻¹
$\text{BaF}_2 \cdot 4,5\text{HF} \xrightarrow{-2,5\text{HF}} \text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$	95	0,50	$32,4 \pm 0,6$	$9 \cdot 10^{18}$
$\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF} \xrightarrow{-\text{HF}} \text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$	100	0,30	$12,0 \pm 0,5$	$3 \cdot 10^6$
$\text{BaF}_2 \cdot \text{HF} \xrightarrow{-\text{HF}} \text{BaF}_2$	224	0,35	$16,7 \pm 0,6$	$7 \cdot 10^6$
$\text{SrF}_2 \cdot 2,5\text{HF} \xrightarrow{-0,5\text{HF}} \text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF}$	82	0,18	$12,1 \pm 0,4$	$8 \cdot 10^8$
$\text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF} \xrightarrow{-2\text{HF}} \text{SrF}_2$	145	0,35	$24,7 \pm 0,5$	$4 \cdot 10^{12}$
$\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF} \xrightarrow{-2\text{HF}} \text{CaF}_2$	130	0,34	$27,3 \pm 0,5$	$3 \cdot 10^{14}$

и $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$ (200—320° K). При этом обнаружены аномалии в ходе температурной зависимости теплоемкости $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ и $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$. Определена также теплоемкость жидкого бифторида калия, равная 25 кал/град·моль. В результате этих исследований были рассчитаны термодинамические функции бифторидов, стандартные значения которых представлены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Значения термодинамических функций гидрофторидов (298,16 °K)

Термодинамические функции	$\text{LiF} \cdot \text{HF}$	$\text{NaF} \cdot \text{HF}$	$\text{KF} \cdot \text{HF}$	$\text{RbF} \cdot \text{HF}$	$\text{CsF} \cdot \text{HF}$	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	$\text{TlF} \cdot \text{HF}$	$\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$	$\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$
C_p° , кал/град·моль	16,77	17,93	18,37	18,97	20,86	25,50	21,25	—	—
S° , кал/град·моль	16,97	21,73	24,93	29,70	32,31	27,61	34,92	27,3	79,9
$-(F^\circ - H_0^\circ)/T$, кал/град·моль	7,49	10,54	12,66	15,51	18,22	—	20,47	—	—
$H^\circ - H_0^\circ$, ккал/моль	2,826	3,334	3,655	3,933	4,201	4,243	4,308	—	—
$-\Delta H_{\text{образ.}}^\circ$, ккал/моль	224,2	216,6	220,0	217,3	216,1	191,4	—	292,5	337,4
$-\Delta F_{\text{образ.}}^\circ$, ккал/моль	—	207,2	—	—	—	154,9	—	—	—

Для бифторида калия (α - и β -фазы) были получены следующие уравнения температурной зависимости термодинамических функций:

при 330—469,2° K:

$$H_T^\circ - H^\circ = 11,353T + 11,56 \cdot 10^{-3}T^2 - 758 \text{ кал/моль}$$

$$C_p^\circ = 11,353 + 23,12 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/град·моль}$$

$$S^\circ = 26,141 \lg T + 23,12 \cdot 10^{-3}T - 46,65 \text{ кал/град·моль}$$

при 469,2—500 °K

$$H_T^\circ - H^\circ = 23,96 T - 1469 \text{ кал/моль}$$

$$C_p^\circ = 23,96 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

$$S_0^\circ = 55,17 \lg T - 107,68 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

$$S_{500}^\circ = 41,22 \pm 0,1 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

В изменении теплоемкости и энтропии с температурой для бифторида $\text{MF} \cdot \text{HF}$ наблюдается заметная регулярность. Дэвис и Веструм¹⁰¹ предприняли попытку корреляции значений энтропии и, используя найденную зависимость ее от логарифма атомного веса катиона, определили величину $S_{298,16}^\circ$ для бифторида серебра, равную 30,5 кал/град·моль.

IV. СТРОЕНИЕ ГИДРОФТОРИДОВ И ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В НИХ

Для бифторидов щелочных металлов, аммония и таллия было проведено детальное изучение структуры, которая состоит из катионов M^+ и анионов $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$, образованных водородной связью и имеющих линейное строение (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Структурные данные для бифторидов щелочных металлов, аммония и таллия

		$\text{LiF} \cdot \text{HF}$	$\text{NaF} \cdot \text{HF}$	$\text{KF} \cdot \text{HF}$	$\text{RbF} \cdot \text{HF}$	$\text{CsF} \cdot \text{HF}$	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	$\text{TlF} \cdot \text{HF}$
Параметры ячейки α -фазы, Å	<i>a</i>	4,72	3,47	5,67	5,90	6,14	8,40	8,58
	<i>b</i>	—	—	—	—	—	8,16	—
	<i>c</i>	13,19	13,76	6,81	7,26	7,84	3,67	—
Плотность α -фазы, г/см ³		2,22	2,14	2,36	3,27	3,86	1,50	5,08
Условия фазового перехода		—	$p=8,5$ килобар	$T=196^\circ$	$T=176^\circ$	$T=61^\circ$	—	—
Параметры ячейки β -фазы, Å	<i>a</i>	—	7,240	6,36	6,71	4,21	—	—
	<i>b</i>	—	6,105	—	—	—	—	—
	<i>c</i>	—	3,631	—	—	—	—	—
Плотность β -фазы, г/см ³		—	—	2,02	2,73	3,81	—	—
Расстояние F—F, Å		2,27	$2,264 \pm \pm 0,003$	$2,277 \pm \pm 0,006$	2,26	2,26	$2,275 \pm \pm 0,004$, $2,269 \pm \pm 0,004$	~2,4

Бифториды лития¹²¹ и натрия^{122–124} кристаллизуются в ромбоэдрической системе. Для $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ обнаружено наличие полиморфного превращения в фазу ромбической симметрии при давлении 8,5 килобар¹²⁵. Бифториды калия, рубидия и цезия изоструктурны и имеют две полиморфные модификации^{61, 63, 126}. Низкотемпературная модификация кристал-

лизуется в тетрагональной системе ^{126–128}, высокотемпературная — в кубической ¹²⁶. В структуре бифторида аммония имеются дополнительные водородные связи $N-H\cdots F$ и он кристаллизуется в ромбической системе ^{129, 130}. Кристаллическая структура бифторида таллия при комнатной температуре имеет самую высокую симметрию из всех бифторидов: $TlF \cdot HF$ кристаллизуется в кубической системе и не испытывает фазового превращения даже при охлаждении до температуры жидкого гелия ¹³¹.

Фазовый переход из тетрагональной в кубическую модификацию сопровождается для бифторида калия значительным тепловым эффектом (2,671 ккал/моль) и изменением энтропии, равным 5,69 кал/град·моль, что почти в два раза превышает изменение энтропии при плавлении ^{99, 100, 101}. Исследование структуры β -фазы бифторидов калия, рубидия и цезия показало большое изменение энтропии при фазовом переходе, связанное с тем, что ион HF_2^- может с равной вероятностью занимать каждое из четырех мест по диагонали кубической элементарной ячейки ¹²⁶. Наблюдается также заметное увеличение объема β -фазы. Дилатометрическим методом были определены коэффициенты термического расширения α - и β - KHF_2 и изменение объема при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе ¹³²:

$$(\partial V/\partial T)_p^0 = 0,0047 \pm 0,0005 \text{ см}^3/\text{град} \cdot \text{моль} \quad (20-135^\circ)$$

$$(\partial V/\partial T)_p^0 = 0,015 \pm 0,004 \text{ см}^3/\text{град} \cdot \text{моль} \quad (196-259^\circ)$$

$$\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = 4,2 \pm 0,1 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Фазовый переход бифторида калия приводит также к резкому изменению его электропроводности ^{101, 133}. Для электропроводности β - KHF_2 Дэвис и Веструм ¹⁰¹ получили уравнение:

$$\lambda = 1,15 \cdot 10^5 \exp(-1,05 \cdot 10^4/T), \quad E_{\text{акт.}} = 20,9 \text{ ккал/моль.}$$

Выполненные позднее исследования электропроводности $KF \cdot HF$ и $KF \cdot DF$ позволили предположить, что механизм проводимости кристаллов связан с миграцией промежуточных протонов или протонных дефектов, к образованию которых относятся энергии активации ¹³³:

	$KF \cdot HF$	$KF \cdot DF$	
$E_{\text{акт.}}, \text{ ккал/моль}$	21,7	23,5	α -фаза
	19,8	20,9	β -фаза

Величины межатомных расстояний $F-F$ в ионе HF_2^- , входящем в структуру бифторидов $MF \cdot HF$, позволяют судить о силе водородной связи в этих соединениях, однако первоначально найденные их значения были определены с большой ошибкой и затем исправлялись в последующих работах.

Для бифторида натрия найденные сначала значения r_{F-F} , равные 2,50 Å ¹²² и 2,38 Å ¹²³, были явно завышены. Более точно эта величина была определена при нейтронографическом исследовании $NaF \cdot HF$ ¹²⁴ (табл. 9).

В бифториде калия первоначально расстояние $F-F$ было определено равным 2,25 Å ¹³¹, а затем исправлено на 2,26 Å ¹²⁸. Это последнее значение принято во всех последующих работах по исследованию KHF_2 . Однако при изучении бифторида калия нейтронографическим методом было найдено несколько большее значение ¹³⁴ (табл. 9). На основании исследования кристаллической структуры бифторидов рубидия и цезия ¹²⁶ сделан

вывод, что межатомные расстояния F—F для этих соединений такие же, как в KNH_2 по данным ¹²⁸.

В структуре бифторида аммония расстояние F—F сначала было определено равным 2,37 Å ¹²⁹. Теоретически рассчитанное значение F—F для симметричного линейного иона HF_2^- в NH_4HF_2 составляет 2,32 Å по данным Полинга ¹³⁵. Позднее было установлено, что эти величины завышены и в структуре бифторида аммония имеются бифторид-ионы с двумя разными расстояниями F—F ¹³⁰ (табл. 9).

Изотопное замещение протона в бифторидах натрия и калия незначительно увеличивает расстояние F—F в кристалле ^{124, 136}.

Ваддингтон ¹³⁷, используя известные структурные данные для бифторидов калия, рубидия и цезия (табл. 9), вычислил энергии их кристаллических решеток, которые равны соответственно: —33,0; —29,6; —24,7 ккал/моль. Вычисленное им значение энтальпии процесса $\text{HF}_{2\text{газ}}^- \rightarrow \text{HF}_{\text{газ}} + \text{F}_{\text{газ}}^-$, равное 58 ккал/моль, а также полученные из структурных исследований величины расстояний F—F в ионе HF_2^- бифторидов щелочных металлов (табл. 9), значительно меньше, чем в твердом фтористом водороде ($r_{\text{F—F}} = 2,49$ Å) ¹³⁸, свидетельствуют о наличии в бифторид-ионе сильной водородной связи.

Представляет интерес характер водородной связи в бифторид-ионе и, прежде всего, положение протона между атомами фтора. Оно может быть несимметричным, как в случае связи $\text{O—H} \cdots \text{O}$, или симметричным, причем для симметричной модели могут быть две возможности: а) протон расположен на одинаковом расстоянии от двух атомов фтора, б) расстояния F—H не равны, но протон осциллирует между двумя положениями ¹³⁹. Для решения вопроса о положении протона в ионе HF_2^- было привлечено много различных методов исследования, причем в большинстве случаев объектом изучения служил бифторид калия.

Кетелаар ¹⁴⁰ обнаружил в ИК-спектре KNH_2 частоты поглощения 1222 и 1450 см^{-1} , которые отнес к дублету асимметричного валентного колебания HF_2^- , и объяснил дублетное расщепление наличием двойного минимума потенциальной энергии в этом ионе. Однако результаты дальнейших исследований KNH_2 не согласовывались с такой моделью бифторид-иона.

При измерении диэлектрической постоянной KNH_2 Полдер ¹⁴¹ обнаружил слабую температурную зависимость: $d\epsilon/dT = 2 \cdot 10^{-4}$ (80—300° K), тогда как в случае двойного минимума в ионе HF_2^- наличие свободных электрических диполей должно обуславливать значительный температурный коэффициент диэлектрической постоянной. Аналогичные результаты при измерении ϵ для KNH_2 получили Питцер и Веструм ¹⁴². На основании данных по теплоемкости бифторида калия при низких температурах ими также рассчитана его энтропия вблизи абсолютного нуля, полученное значение 26,17 кал/град·моль хорошо совпало с величиной 26,05 кал/град·моль, найденной из прямых калориметрических измерений. Это указывало на отсутствие остаточной энтропии, которая должна быть в случае двойного минимума, как, например, для водородной связи во льду. Кроме того, экспериментальные данные по измерению давления диссоциации бифторида калия ложились на линию, теоретически рассчитанную без учета двойного минимума ⁹⁸.

Все рассмотренные данные требовали новой интерпретации ИК-спектра бифторида калия. Халверсон ¹⁴³ объяснил наличие в спектре полос поглощения 1222 и 1450 см^{-1} расщеплением полосы 1300 см^{-1} за счет возмущений решетки кристалла, что в дальнейшем не получило эк-

спериментальных доказательств. Более верным оказалось объяснение Веструма и Питцера¹⁰⁰, которые отнесли частоту 1222 см^{-1} к деформационному колебанию иона HF_2^- (ν_2), а 1450 см^{-1} — к асимметричному валентному колебанию (ν_3), но согласились с Кетелааром¹⁴⁰, что полоса 5090 см^{-1} относится к обертому $3\nu_3$, предположив, что симметричный бифторид-ион имеет большую отрицательную ангармоничность уровней для колебания ν_3 .

С этим отнесением частот согласуются более поздние исследования Кетелаара и Ведера¹⁴⁴ по изучению ИК-спектров поглощения и отражения KHF_2 в поляризованном свете и ИК-спектров при низкой температуре, полученных Котэ и Томпсоном¹⁴⁵. Некоторое различие в отнесении частот, относящихся к обертонам, имеется в работе Ньюмана и Беджера¹⁴⁶, которые предположили для бифторид-иона наличие небольшой положительной ангармоничности уровней.

Изучению потенциальной функции для района валентных колебаний бифторида калия посвящено исследование Айберса¹⁴⁷. Пренебрегая взаимодействием иона HF_2^- с колебаниями решетки и взаимодействием деформационных и валентных колебаний, он вычислил силовые постоянные и частоты поглощения: ν_1 , ν_3 (H, D), $3\nu_3$ (H, D) и изотопные эффекты длин связей. Хорошее совпадение этих величин с экспериментальными свидетельствует о симметричной линейной конфигурации HF_2^- .

В спектре комбинационного рассеяния бифторида калия были обнаружены полосы поглощения с частотами 595 и 604 см^{-1} , положение которых практически совпало с предсказанными Кетелааром¹⁴⁰ для валентного симметричного колебания HF_2^- . Первоначально появление дублета объяснили резонансом двух конфигураций иона HF_2^- с двойным минимумом¹⁴⁸. Однако анализ интенсивностей полос заставил авторов прийти к выводу, что расщепление обусловлено взаимодействием отдельных ионов HF_2^- в кристалле¹⁴⁹. В ИК-спектре KHF_2 поглощения в области 600 см^{-1} не наблюдается, что можно объяснить правилами отбора для линейной симметричной конфигурации $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$ ¹⁴⁵. Таким образом, результаты ИК-спектроскопического изучения бифторида калия свидетельствуют в пользу симметричной модели иона HF_2^- .

Петерсон и Леви¹⁵⁰ исследовали водородную связь в бифториде калия нейтронографическим методом и пришли к выводу, что протон в ионе HF_2^- занимает симметричное положение между атомами фтора. Позднее эти результаты были подвергнуты критическому анализу и показано, что использование одного только нейтронографического метода не позволяет сделать однозначный выбор между двумя моделями, хотя разница среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов водорода и фтора, вычисленная из спектроскопических данных и найденная нейтронографическим методом, одинакова, что, вероятно, подтверждает симметричность и линейность бифторид-иона¹³⁴.

При исследовании бифторида калия методом ЯМР было получено наилучшее согласие экспериментальной линии резонансного поглощения с вычисленной теоретически¹⁵¹, в предположении симметричной модели HF_2^- .

Анализируя результаты многочисленных исследований водородной связи в бифториде калия, Блиинц¹⁵², однако, считает, что некоторые из них не противоречат модели иона HF_2^- с промежуточной структурой между симметричным и несимметричным ионом, т. е. можно предположить, что потенциальный барьер между двумя минимумами имеется, но он мал.

Как уже отмечалось ранее, энергия водородной связи в ионе HF_2^- составляет значительную величину, однако какую часть ее составляет энергия электростатического взаимодействия, а какую — ковалентная, неизвестно. Значение энергии 47,3 ккал/моль, для чисто электростатического взаимодействия, полученное Дэвисом¹⁵³, очевидно, завышено. Необходимость учета ковалентной составляющей водородной связи, которая связана, вероятно, с участием возбужденных орбиталей атома водорода, подчеркивалась рядом авторов^{154, 155}. При исследовании методом ЯМР дейтерированного бифторида калия¹⁵⁶ были определены химический сдвиг и постоянная экранирования сигнала ЯМР ^{19}F ; на основании теории Карплуса и Даса¹⁵⁷ определены коэффициенты заполнения p -оболочек атома фтора и эффективные заряды на атомах. Полученные оценочные значения согласуются с утверждением, что в случае таких сильных взаимодействий, как в ионе HF_2^- , все три атома должны вносить существенный вклад в молекулярные орбитали и две пары электронов должны быть делокализованы между тремя атомами¹⁵⁸.

Помимо экспериментальных работ по изучению водородной связи в бифторид-ионе был выполнен также ряд теоретических исследований по расчету электронного строения иона HF_2^- с помощью квантовомеханических методов^{159–164}.

Как сказано выше, наиболее подробно была изучена водородная связь в бифториде калия. Дальнейшим развитием этих работ явились исследования водородной связи во всем ряду бифторидов одновалентных металлов с помощью различных физических методов (ЯМР, ИК-спектроскопии, рефрактометрии).

Спектры ЯМР бифторидов щелочных металлов (кроме $\text{LiF} \cdot \text{HF}$)^{151, 156, 165} и аммония^{165, 166} сходны по форме с рассчитанными теоретически для бифторид-иона, имеющего линейную симметричную конфигурацию¹⁵¹, и имеют близкие значения второго момента линии поглощения. Это связано с аналогичным строением иона HF_2^- , входящего в их структуру. Для бифторида натрия симметричное положение протона доказывалось и результатами нейтронографического исследования¹⁶⁷. Данные ЯМР для бифторидов лития^{156, 164} и серебра¹⁶⁷ свидетельствуют о том, что в структуре этих соединений имеются ионы HF_2^- с более слабой водородной связью, чем в других бифторидах. Это ослабление Н-связи сопровождается также некоторым смещением равновесного положения протона с центра между атомами фтора.

Первые данные по ИК-спектрам NaHF_2 и NH_4HF_2 были приведены в работах^{168–171}. Авторы¹⁷⁰ впервые указали на различие в положении полос поглощения в ИК-спектрах бифторидов натрия, калия и аммония в зависимости от способа приготовления образцов для съемки.

При систематическом ИК-спектроскопическом исследовании всего ряда бифторидов щелочных металлов $\text{MF} \cdot \text{HF}$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) и их дейтерированных производных нами^{172, 173} было изучено влияние различных способов приготовления образцов на качество спектра и установлены оптимальные условия съемки. Положение частот поглощения, относящихся к деформационным (ν_2) и асимметричным валентным (ν_3) колебаниям HF_2^- в спектрах бифторидов щелочных металлов (табл. 10), указывает на наличие в них сильной водородной связи, которая ослабевает в ряду от цезия к литию. В бифториде серебра Н-связь примерно такой же силы, что и в LiHF_2 , это согласуется с данными ЯМР^{155, 165, 168}.

При изучении ИК-спектров бифторидов натрия и калия в области низких частот установлено, что положение частот поглощения, относя-

ТАБЛИЦА 10

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах гидрофторидов

Соединение	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	Соединение	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$
CsF·HF	—	1230	1480	BaF ₂ ·HF	—	1158—1183	1630—1780
RbF·HF	—	1235	1480	SrF ₂ ·HF	—	1152—1185	1700—1820
KF·HF	600*	1235	1460	CaF ₂ ·2HF	—	1152—1175	1520
NaF·HF	—	1215	1600	SrF ₂ ·2,5HF	—	1165—1190	1500
LiF·HF	400—500	1160	1750	PbF ₂ ·2,5HF	—	1020—1150	1800
NH ₄ F·HF	—	1208	1600	BaF ₂ ·3HF	—	980, 1150—1170	1650—1850
AgF·HF	—	1160—1190	1600—1800	CdF ₂ ·HF	—	1165—1235	1700
RbF·2HF	480	1025—1070	1780	ZnF ₂ ·2HF	—	1160—1215	1800
KF·2HF	480	1030—1100	1780	HF _{гв}	366	—	3100—3400

* Спектр комбинационного рассеяния.

ТАБЛИЦА 11

Данные рефрактометрического изучения гидрофторидов

Соединение	Показатели преломления				$R_D, \text{см}^3$	$R_{\text{H-связи}}, \text{см}^3$
	n_g	n_m	n_p	$n_{\text{ср.}}$		
CsF·HF	—	1,414	1,410	1,413	11,06	0,73
RbF·HF	—	1,373	1,357	1,368	8,57	0,98
KF·HF	—	1,352	1,327	1,344	7,01	0,96
NaF·HF	1,331	1,260	—	1,281	5,08	0,81
LiF·HF	1,408	1,319	—	1,348	4,43	0,55
NH ₄ F·HF	1,394	1,390	1,385	1,390	8,93	0,83
KF·2HF	1,315	1,311	1,305	1,310	9,18	0,61
BaF ₂ ·HF	1,498	1,467	1,466	1,470	11,8	0,41
SrF ₂ ·HF	1,472	1,473	1,418	1,442	9,6	0,47
CaF ₂ ·2HF	1,415	1,387	1,355	1,388	10,6	0,49
SrF ₂ ·2,5HF	1,400	1,380	1,344	1,374	13,0	0,42
BaF ₂ ·3HF	1,425	1,411	1,394	1,410	16,3	0,38
BaF ₂ ·4,5HF	—	1,360	—	1,360	19,8	0,40

щихся к трансляционным колебаниям кристаллической решетки, не меняется при дейтерировании бифторидов^{174, 175}.

Силу водородной связи в бифторидах щелочных металлов и аммония можно количественно оценить с помощью метода рефрактометрии¹⁷⁶. Первые данные были получены для бифторидов калия и аммония¹⁷⁷. В дальнейшем этот метод был применен для исследования водородной связи во всем ряду бифторидов¹⁷⁸. Сравнение рефракции водородных связей (табл. 11) показывает, что наиболее сильные водородные связи характерны для бифторидов рубидия и калия, в бифторидах натрия и лития они значительно слабее. Аномально малое значение рефракции водородной связи получено для CsHF₂ по сравнению с RbHF₂ и KHF₂, тогда как по данным других методов водородная связь в этих соединениях примерно одинаковой силы. Это может быть объяснено стерическим влиянием иона Cs⁺, имеющего большой ионный радиус, или его деформацией¹⁷⁸. Для бифторида аммония ослабление водородной связи в ионе HF₂⁻ обусловлено наличием в его структуре Н-связей типа N—H...F¹⁷⁷.

Для гидрофторидов щелочных металлов состава MF·nHF (n > 1) воп-

росы, касающиеся их строения, изучены гораздо менее полно по сравнению с бифторидами.

Рентгеноструктурные исследования этих соединений представлены только одной работой, в которой рассматривается структура $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ ¹⁷⁹. Этот гидрофторид кристаллизуется в ромбической системе с параметрами ячейки $a=8,52 \text{ \AA}$, $b=4,09 \text{ \AA}$, $c=6,69 \text{ \AA}$, плотность его равна $2,06 \text{ г/см}^3$. Решетка $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ построена из ионов K^+ и полимерных анионов H_2F_3^- , образованных водородной связью, расстояние $\text{F}—\text{F}$ в которых составляет $2,33 \text{ \AA}$, углы, образованные атомами фтора, равны 133 и 139° . Расстояние $\text{F}—\text{H}$ в ионе H_2F_3^- оказалось возможным определить с помощью метода ЯМР, они равны $1,065$ и $1,265 \text{ \AA}$ ¹⁸⁰. Данные ЯМР для гидрофторида $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$ ^{156, 165} дают основание считать, что в структуре этого соединения также содержатся полимерные анионы H_2F_3^- такого же строения. Отметим, что аналогия в структуре калия и рубидия наблюдается также в случае бифторидов.

На основании результатов изучения методом ЯМР соединений состава $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$ и $\text{CsF} \cdot 3\text{HF}$ предполагается наличие в их структуре полимерных анионов H_3F_4^- с несимметричной водородной связью^{150, 165}. Для гидрофторида $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ установлено наличие двух модификаций (температура перехода $43,1^\circ$), но их структура неизвестна⁶⁹.

Дальнейшее увеличение числа присоединенных молекул HF в гидрофторидах $\text{MF} \cdot n\text{HF}$, вероятно, также будет приводить к образованию в их структуре полимерных ионов $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$, образованных водородной связью, строение которых будет приближаться к строению бесконечных зигзагообразных цепей с несимметричной водородной связью в структуре твердого фтористого водорода¹³⁸. Наличие таких анионов предполагается и в структуре гидрофторидов серебра состава $\text{AgF} \cdot n\text{HF}$ ($n > 1$)¹⁶⁸.

Низкочастотные молекулярные колебания в гидрофторидах $\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$ и $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ были изучены методом неупругого рассеяния медленных нейтронов¹⁸¹. ИК-спектроскопическое изучение гидрофторидов $\text{MF} \cdot 2\text{HF}$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{K}$) было впервые предпринято нами^{172, 173}. При этом было обнаружено существенное отличие ИК-спектров гидрофторидов состава $\text{MF} \cdot \text{HF}$ и $\text{MF} \cdot 2\text{HF}$, что обусловлено наличием в структуре последних ионов H_2F_3^- . Асимметричное валентное колебание иона H_2F_3^- проявляется в районе 1780 см^{-1} , а деформационное колебание дает широкую полосу с максимумом $1025—1100 \text{ см}^{-1}$. Появление в спектре $\text{MF} \cdot 2\text{HF}$ полосы поглощения с частотой 480 см^{-1} , отнесенной к симметричному валентному колебанию H_2F_3 , объясняется тем, что для иона H_2F_3^- с несимметричной водородной связью это колебание не запрещено в ИК-спектре.

Полученные позднее данные по ИК-спектрам $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ и $\text{KF} \cdot 2\text{DF}$ ¹⁸² полностью согласуются с приведенными выше значениями для частот поглощения иона H_2F_3^- , и их отнесением. В этой работе была произведена также оценка силовых постоянных H_2F_3^- , результаты которой свидетельствуют о несимметричном положении протона в этом ионе.

При сравнении ИК-спектров гидрофторидов $\text{MF} \cdot \text{HF}$ и $\text{MF} \cdot 2\text{HF}$ обнаруживается ослабление водородной связи с увеличением числа присоединенных молекул HF (табл. 10). Сопоставление частот колебаний в ИК-спектрах $\text{KF} \cdot \text{HF}$, $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ и твердого фтористого водорода¹⁸³ с величинами расстояний $\text{F}—\text{F}$ и $\text{F}—\text{H}$ в структуре этих соединений показывает, что они меняются симбатно.

При рефрактометрическом изучении гидрофторида $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ ¹⁷⁸ было рассчитано значение рефракции иона H_2F_3^- ($6,93 \text{ см}^3$) и водородной связи в нем ($0,61 \text{ см}^3$). Эти значения хорошо согласуются с закономерным

изменением силы водородной связи в гидрофторидах с увеличением числа присоединенных молекул HF (табл. 11).

Таким образом, исследование строения гидрофторидов щелочных металлов физическими методами позволило установить наличие в них комплексных анионов состава $H_nF_{n+1}^-$, сила водородной связи в которых увеличивается с ростом ионного радиуса катиона и уменьшением числа присоединенных молекул HF.

Изучению строения гидрофторидов щелочноземельных металлов посвящены исследования Икрами, Ручкина, Николаева^{80, 184} и авторов обзора^{156, 185}. С помощью метода ЯМР оказалось возможным представить характер строения этих соединений. На основании анализа формы линии поглощения и величины второго момента спектров ЯМР гидрофторидов $MF_2 \cdot nHF$ установлено, что в их структуре имеются анионы HF_2^- и F^- . Увеличение числа присоединенных молекул HF приводит к образованию в соединениях состава $MF_2 \cdot 2HF$ двух бифторид-ионов. В гидрофторидах $MF_2 \cdot 3HF$ дополнительная молекула HF присоединяется к иону HF_2^- , образуя ион $H_2F_3^-$. Таким образом, присоединение HF к фторидам щелочноземельных металлов осуществляется несколько по-иному, чем в случае фторидов одновалентных элементов, так как здесь имеется равновероятная возможность образования водородной связи с каждым из двух ионов фтора MF_2 . Очевидно, что сольватация идет с образованием максимально симметричных структур, с одинаковыми анионами в случае четного числа присоединенных молекул фтористого водорода^{156, 185}. Аналогичным образом можно представить себе строение гидрофторидов других двухвалентных металлов: свинца, меди, цинка, кадмия⁷⁴⁻⁷⁶.

Спектры ЯМР ^{19}F и 1H гидрофторидов щелочноземельных металлов свидетельствуют о некоторой асимметрии положения протона в бифторид-ионе, входящем в их структуру, что представляется вполне закономерным, так как хотя точные значения межатомных расстояний в решетке $MF_2 \cdot nHF$ неизвестны, оценка r_{F-H} в ионе HF_2^- по данным ЯМР указывает на наличие в них значительно более слабой водородной связи, чем в бифторидах калия и натрия^{156, 185}.

Первые результаты по исследованию гидрофторидов щелочноземельных металлов методами ИК-спектроскопии¹⁸⁴ и рефрактометрии⁸⁰ привели авторов к заключению о наличии в этих соединениях водородной связи более сильной, чем во фтористом водороде, но более слабой, чем в бифториде калия, а также утверждению, что в структуре гидрофторидов состава $MF_2 \cdot nHF$ ($n > 1$) происходит образование полимерных ионов $H_nF_{n+1}^-$. При предпринятом повторном изучении ИК-спектров гидрофторидов кальция, стронция и бария нами¹⁷³ сделан вывод, что спектры гидрофторидов состава $CaF_2 \cdot 2HF$ и $SrF_2 \cdot 2,5HF$ могут быть интерпретированы в рамках структуры с двумя бифторид-ионами. Полосы же поглощения в районе $740-750\text{ см}^{-1}$, отнесенные авторами¹⁸⁴ к полимерным ионам $H_nF_{n+1}^-$, как было установлено, обусловлены продуктами разложения гидрофторидов. Положение характеристических частот поглощения иона HF_2^- в ИК-спектрах $MF_2 \cdot nHF$ свидетельствует о закономерном ослаблении водородной связи в гидрофторидах щелочноземельных металлов с уменьшением ионного радиуса катиона, так же, как в гидрофторидах щелочных металлов (табл. 10).

Таким образом, образование гидрофторидов и щелочных, и щелочноземельных металлов происходит за счет водородной связи типа $F-H \cdots F$, что приводит к образованию ионов $H_nF_{n+1}^-$. Однако в гидрофторидах щелочноземельных металлов водородная связь в целом слабее, и в их структуре возможно существование разного типа анионов.

Водородная связь в растворах гидрофторидов до сих пор почти не изучалась. Известны работы по исследованию водных растворов бифторидов щелочных металлов методом ЯМР¹⁸⁶⁻¹⁸⁸, в которых определены концентрационная зависимость сигнала ^{19}F и химический сдвиг иона HF_2^- . В результате ИК-спектроскопического изучения растворов бифторида калия в воде установлено, что водородная связь в бифторид-ионе несколько сильнее в растворе, чем в кристаллическом состоянии¹⁸⁹. Спектр комбинационного рассеяния раствора KHF_2 получить не удалось, что авторы¹⁹⁰ объясняют сильной ионностью связи в бифторид-ионе.

* *

*

На основании рассмотренного выше материала можно отметить, что исследование гидрофторидов до недавнего времени ограничивалось гидрофторидами щелочных металлов, причем среди них более детальному изучению были подвергнуты в первую очередь бифториды. Успехи химии неорганических фторидов, достигнутые за последние десятилетия, развитие синтетической химии и достижения в области техники эксперимента позволили значительно расширить наши знания в этой теоретически и практически важной области химии фтора. Трудности при работе с гидрофторидами — веществами, зачастую весьма неустойчивыми и гигроскопичными, выделяющими при разложении такое агрессивное вещество, как фтористый водород, в настоящее время в большинстве случаев удается преодолеть, обеспечивая проведение эксперимента с достаточно чистым веществом нужного состава. Кроме того, современный уровень развития физических методов исследования несомненно способствует дальнейшему развитию работ по всестороннему изучению гидрофторидов, и выполненные в последние годы работы характеризуются все большим интересом к исследованию высших гидрофторидов щелочных металлов $\text{MF} \cdot n\text{HF}$ ($n > 1$) и гидрофторидов двухвалентных металлов.

Анализ имеющихся к настоящему времени данных по исследованию гидрофторидов позволяет наметить основные направления развития работ в этой области:

1. Физико-химическое исследование систем, содержащих фтористый водород и фториды металлов с целью синтеза новых гидрофторидов.
2. Изучение физических и химических свойств гидрофторидов и их растворов.
3. Изучение термической устойчивости гидрофторидов и получение ее количественных характеристик.
4. Термодинамические исследования гидрофторидов.
5. Исследование кристаллической структуры гидрофторидов и водородной связи в них различными физическими методами.

Развитие исследований гидрофторидов в указанных направлениях позволит получить ряд новых соединений рассматриваемого класса и расширит сведения о свойствах гидрофторидов. Кроме того, дальнейшее изучение гидрофторидов, очевидно, определит новые отрасли их применения в науке и технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. А. Финалков, Межгалогидные соединения, Изд. АН УССР, Киев, 1958.
2. Ю. Д. Шишков, А. А. Опаловский, Усп. химии, **29**, 760 (1960).
3. H. J. Emelius, A. G. Sharpe (ed.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 3, Academic Press, N. Y., 1961, стр. 133.
4. Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов, Ю. Д. Шишков, И. Ф. Аленикова, Химия галогидных соединений фтора, «Химия», М., 1963.

5. Сб. Progress in Inorganic Chemistry, vol. 6, Intersc. Publ., F. A. Cotton (ed.), N. Y., 1964, стр. 241.
6. А. Б. Нейдинг, Усп. химии, **34**, 960 (1965).
7. Сб. Соединения благородных газов, Г. Хаймен (ред.), перев. с англ. под ред. М. Ф. Пушленкова, Атомиздат, М., 1965.
8. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, М., 1956.
9. The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, J. J. Lagowski (ed.), vol. 2, Academic Press, N. Y., 1967, p. 47.
10. Успехи неорганической и элементарорганической химии, перев. с англ., нем., франц. под ред. И. В. Тананаева, ИЛ, М., 1963, стр. 216.
11. Н. С. Николаев, Изв. СО АН СССР, сер. хим., **1968**, вып. 2, № 4, 3.
12. A. A. Banks, H. J. Emelius, A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1949**, 2861.
13. A. A. Wolf, H. J. Emelius, Там же, **1949**, 2865.
14. M. T. Rogers, J. L. Speirs, M. B. Panish, H. B. Thompson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 936 (1956).
15. H. J. Emelius, E. E. Garver, J. Phys. Chem., **62**, 952 (1958).
16. В. Д. Степин, В. Е. Плющев, А. А. Фокеев, Усп. химии, **34**, 1881 (1965).
17. А. А. Опаловский, Там же, **36**, 1673 (1967).
18. A. Jache, J. H. Cady, J. Phys. Chem., **56**, 1106 (1952).
19. A. F. Clifford, H. C. Beachel, H. M. Jack, J. Inorg. Nucl. Chem., **57**, 57 (1957).
20. A. F. Clifford, W. D. Perdieck, M. W. Wadley, J. Phys. Chem., **70**, 3241 (1966).
21. Н. С. Николаев, С. В. Власов, Ю. А. Буслаев, А. А. Опаловский, Изв. СО АН СССР, сер. хим., **1966**, вып. 4, № 10, 47.
22. B. Frleck, H. H. Numan, Inorg. Chem., **6**, 1596 (1967).
23. A. F. Clifford, S. Kongpricha, J. Inorg. Nucl. Chem., **20**, 147 (1961).
24. R. Z. Gillespie, K. C. Moss, J. Chem. Soc., **1966**, 1170.
25. И. И. Тычинская, А. А. Опаловский, Н. С. Николаев, Ж. неорг. химии, **8**, 734 (1963); **9**, 1696 (1964).
26. И. И. Тычинская, Н. Ф. Юданов, А. А. Опаловский, Там же, **14**, 3106 (1969).
27. И. И. Тычинская, А. А. Опаловский, Т. Д. Федотова, Там же, **11**, 1930 (1966).
28. H. Moissan, C. r., **102**, 1543; **103**, 202 (1886).
29. Н. П. Галкин, А. А. Майоров и др., Химия и технология фтористых соединений урана, Госатомиздат, М., 1961, стр. 270.
30. Н. П. Галкин, А. Б. Крутиков, Технология фтора, Атомиздат, М., 1968.
31. Химия и технология фтора, УНИХим, вып. XVII, «Химия», Л., 1968.
32. W. Klatt, Ztschr. anorg. allg. Chem., **222**, 228, 238 (1935); **233**, 307 (1937).
33. M. E. Runner, G. Balog, M. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5183 (1956).
34. Неорганические синтезы, Сб. I, ИЛ, М., 1951, стр. 132.
35. Состояние и перспективы развития производства фтористого водорода и плавиковой кислоты, ГИПХ, обзор за 1962—1965 гг.
36. Сб. Фтор и его соединения, Дж. Саймонс (ред.), перев. с англ. под ред. И. Л. Кнуянца, Я. М. Варшавского, ИЛ, М., 1953.
37. J. J. Berzelius, Pogg. Ann., **1**, 17 (1824).
38. E. Fremy, Ann. Chim. Phys. (3), **47**, 5, (1865).
39. A. A. Borodine, C. r., **45**, 553 (1865).
40. H. Moissan, Там же, **106**, 547 (1888).
41. K. R. Webb, E. B. R. Prideaux, J. Chem. Soc., **1937**, 1.
42. H. Eggeling, J. Meyer, Ztschr. anorg. allg. Chem., **46**, 174 (1905).
43. C. Finbak, O. Hassel, Там же, **226**, 175 (1936).
44. J. Meyer, W. Taube, Там же, **227**, 337 (1936).
45. L. Chabrie, C. r., **132**, 680 (1901).
46. F. C. Mathers, P. T. Stroup, Trans. Faraday Soc., **66**, 245 (1934).
47. A. Guntz, Bull. soc. chim. (3), **15**, 114 (1895).
48. G. Gore, Ber., **4**, 13 (1871); Proc. Roy. Soc., **18**, 157 (1870).
49. E. H. Buchner, J. prakt. Chem., **96**, 404 (1865).
50. J. Barlot, C. r., **171**, 1143 (1920).
51. O. Hassel, W. Kringstadt, Ztschr. anorg. allg. Chem., **208**, 382 (1932).
52. C. Finbak, O. Hassel, Там же, **226**, 175 (1936).
53. A. F. Clifford, A. G. Morris, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 71 (1957).
54. G. G. Koerber, T. de Vries, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5008 (1952).
55. E. Bohm, Ztschr. anorg. allg. Chem., **43**, 326 (1905).
56. F. H. Edmister, H. C. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2149 (1920).
57. A. Kurtenaker, W. Finger, F. Hey, Ztschr. anorg. allg. Chem., **211**, 83 (1933).
58. B. Gossner, Ztschr. Krist., **42**, 482 (1960).

59. J. L. Gay Lussac, L. G. Thenard, *Recherches physico-chimiques*, Paris, **1**, 221 (1881).
60. O. Ruff, H. Staub, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **212**, 399 (1933).
61. G. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1431 (1934).
62. K. R. Webb, E. B. R. Prideaux, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 111.
63. R. V. Winsor, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1500 (1948).
64. D. Euler, E. F. Westrum, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1291 (1961).
65. И. В. Тананаев, *Химия редких элементов*, Изд. АН СССР, 1954, вып. 1, 33.
66. И. В. Тананаев, *ЖОХ*, **11**, 270 (1941).
67. И. В. Тананаев, *Ж. прикл. химии*, **11**, 214 (1938).
68. J. S. Morrison, A. W. Jache, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1821 (1959).
69. R. L. Adamczak, J. A. Mottern, H. Tieclmann, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2063 (1959).
70. А. А. Опаловский, Т. Д. Федотова, *Изв. СО АН СССР, сер. хим.*, **1968**, вып. 2, № 4, 33.
71. А. А. Опаловский, Т. Д. Федотова, Там же, **1967**, вып. 2, № 4, 54.
72. J. P. Buetner, A. W. Jache, *Inorg. Chem.*, **2**, 19 (1963).
73. H. J. Thomas, A. W. Jache, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 54 (1960).
74. А. А. Опаловский, Т. Д. Федотова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 704.
75. А. А. Опаловский, Н. И. Тюленева, Там же, **1969**, 268.
76. А. А. Опаловский, Т. Д. Федотова, Г. С. Воронина, Там же, **1970**, 1940.
77. И. В. Тананаев, Г. С. Савченко, *Атомная энергия*, **12**, 397 (1962).
78. Ю. А. Буслаев, М. П. Густякова, *Ж. неорг. химии*, **10**, 622 (1965).
79. A. Bigney, E. F. Westrum, *J. Phys. Chem.*, **65**, 344, 349 (1961).
80. Е. Д. Ручкин, Д. Д. Икрами, Н. С. Николаев, *ДАН*, **174**, 1349 (1967).
81. Л. П. Белова, Ю. Д. Некрасов, *Ж. неорг. химии*, **9**, 2669 (1966).
82. Н. И. Спицын, Г. В. Соколова, Т. П. Попова, И. И. Зоргин, *Ж. хим. пром.*, **3**, 50 (1933).
83. В. С. Ятлов, Е. М. Полякова, *ЖОХ*, **8**, 774 (1937); **15**, 724 (1945).
84. А. К. Жданов, М. А. Сарказов, Там же, **24**, 759 (1954).
85. Е. Н. Пинаевская, Н. П. Голубченко, *Ж. прикл. химии*, **26**, 101 (1953).
86. А. К. Жданов, М. А. Сарказов, *Ж. неорг. химии*, **1**, 2024 (1956).
87. Ю. Д. Некрасов, Э. М. Рычкова, М. М. Субботина, Там же, **11**, 192 (1967).
88. E. Peterson, *J. prakt. Chem.*, **48**, 88 (1893).
89. A. Guntz, *Ann. Chim. Phys.*, (6), **3**, 39 (1844).
90. M. de Forcrand, *C. r.*, **152**, 1557 (1911).
91. J. D. Cox, D. Harrop, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1328 (1965).
92. H. Schultze, M. Eucken, W. Namsch, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **292**, 293 (1957).
93. L. J. Hepler, W. L. Jolly, W. M. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2809 (1953).
94. T. L. Higgins, *Diss. Abstr.*, **17**, 1231 (1957).
95. F. M. Meyer, W. Sandow, *Ber.*, **54**, 759 (1921).
96. K. Fredenhagen, C. Cadenbach, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **178**, 289 (1929).
97. L. M. Dennis, J. M. Veeder, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3262 (1931).
98. P. Lebeau, A. Damiens, *C. r.*, **181**, 197 (1925).
99. Б. Н. Судариков, В. А. Черкасов, Э. Г. Раков, Б. В. Громов, *Труды МХТИ*, **1968**, вып. 58, 33.
100. E. F. Westrum, K. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1940 (1949).
101. M. L. Davis, E. F. Westrum, *J. Phys. Chem.*, **65**, 338 (1961).
102. S. E. Heartry, *J. Phys. Chem.*, **35**, 3187 (1931).
103. Ch. Slessor, *Preparation, properties and technology of fluorine and fluoro organic compounds*, Nat. Nuc. Energy, Series, Manhattan Project, Techn. Sect., N. Y., 1951.
104. И. А. Семерикова, А. Ф. Алабышев, *ЖФХ*, **37**, 207 (1963); **36**, 1341 (1962).
105. Б. Н. Судариков, В. А. Черкасов, Э. Г. Раков, В. Д. Братишко, *Труды МХТИ*, вып. 58, 37 (1968).
106. Б. Н. Судариков, Э. Г. Раков, В. Д. Братишко, В. А. Черкасов, *Труды МХТИ*, **1967**, вып. 56, 228.
107. H. Wartenberg, A. Bosse, *Ztschr. Elektr.*, **28**, 384 (1922).
108. B. S. Hopkins, *Chapters in the Chemistry of Less Familiar Elements*, Stipes Publishing Co., Champaign, **111**, 7 (1940).
109. A. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1144 (1967).
110. Л. П. Белова, Ю. Д. Некрасов, *Ж. неорг. химии*, **11**, 1723 (1966).
111. J. F. Froning, M. K. Richards, T. W. Striclin, S. G. Turnbull, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 275 (1947).
112. F. A. Lenfesty, T. D. Farr, G. S. Brosher, Там же, **39**, 275 (1952).

113. J. Fisher, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6363 (1957).
114. Сб. Термические константы неорганических веществ, Э. В. Бричке, А. Ф. Капустинский и др. (ред.). Изд. АН СССР, 1949.
115. T. L. Higgins, E. F. Westrum, J. Phys. Chem., **65**, 830 (1955).
116. H. Morgen, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., **48**, 915 (1925).
117. В. С. Ятлов, И. Г. Рысс, Н. Н. Лашин, Сб. работ по химической технологии минеральных веществ. Труды УНИХим, УОГИЗ, 1933.
118. Ю. И. Юсова, А. Ф. Алабышев, ЖФХ, **37**, 449 (1963).
119. H. Wartenberg, G. Klinkott, Ztschr. anorg. allg. Chem., **193**, 409 (1930).
120. А. А. Опаловский, V. E. Fedorov, T. D. Fedotova, J. Therm. Anal., **1**, 301 (1969).
121. L. R. Frevel, H. W. Rinn, Acta Cryst., **15**, 286 (1962).
122. F. Rinner, H. Hentschel, J. Leonhardt, Ztschr. Krist., **58**, 629 (1923).
123. C. Anderson, O. Hassel, Ztschr. phys. Chem., **123**, 151 (1926).
124. B. L. McCaw, J. A. Ibers, J. Chem. Phys., **39**, 2677 (1963).
125. R. S. Bradley, J. D. Grace, D. S. Munro, Ztschr. Krist., **120**, 349 (1964).
126. R. Kruw, K. Tuwa, T. E. McEver, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4256 (1956).
127. R. M. Bozorth, Там же, **45**, 2128 (1923).
128. L. Helmholtz, M. T. Rogers, Там же, **61**, 2590 (1939).
129. L. Pauling, Ztschr. Krist., **85**, 380 (1933).
130. T. R. R. McDonald, Acta Cryst., **13**, 113 (1960).
131. O. Hassel, W. Kringstadt, Ztschr. anorg. allg. Chem., **191**, 36 (1930).
132. R. W. Fink, E. F. Westrum, J. Phys. Chem., **60**, 800 (1956).
133. J. M. Bollock, M. Sharan, J. Chem. Phys., **47**, 4064 (1968).
134. J. A. Ibers, Там же, **40**, 402 (1964).
135. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, N. Y., 1940, стр. 296.
136. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **A173**, 417 (1939).
137. T. S. Waddington, Trans. Faraday Soc., **54**, 25 (1958).
138. M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta cryst., **7**, 173 (1954).
139. J. D. Bernal, H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc., **A15**, 384 (1935).
140. J. A. A. Ketelaar, Rec. trav. chim., **60**, 523 (1941).
141. D. Polder, Nature, **159**, 870 (1947).
142. K. Pitzer, E. F. Westrum, J. Chem. Phys., **15**, 526 (1947).
143. L. Halverson, Rev. Mod. Phys., **19**, 87 (1947).
144. J. A. A. Ketelaar, W. Vedder, J. Chem. Phys., **19**, 654 (1951).
145. G. L. Cote, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc., **210**, 206 (1951).
146. R. Newman, R. M. Badger, J. Chem. Phys., **19**, 1207 (1951).
147. J. A. Ibers, Там же, **41**, 25 (1964).
148. L. Couture, J.-P. Mathieu, C. r., 228, 555 (1949).
149. L. S. Mathieu, J.-P. Mathieu, Там же, **230**, 1054 (1950).
150. S. W. Peterson, H. A. Levy, J. Chem. Phys., **20**, 704 (1952).
151. J. S. Waugh, F. B. Humprey, D. M. Yost, J. Phys. Chem., **57**, 486 (1958).
152. R. Blinc, Nature, **182**, 1016 (1958).
153. M. Davies, J. Chem. Phys., **15**, 739 (1949).
154. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965.
155. В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **41**, 1750 (1967).
156. А. А. Опаловский, С. П. Габуда, Т. Д. Федотова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., **1968**, вып. 1, № 2, 95.
157. M. Carplus, T. P. Das, J. Chem. Phys., **34**, 1683 (1961).
158. Р. Драго, Физические методы в неорганической химии, перев. с англ. М. Е. Дяткиной, «Мир», М., 1967, стр. 85.
159. W. S. Fyfe, J. Chem. Phys., **23**, 217 (1955).
160. G. Bessis, S. Bratoz, J. Chim. Phys., **57**, 769 (1960).
161. E. Clementi, A. D. McLean, J. Chem. Phys., **36**, 745 (1962).
162. H. C. Bowen, J. W. Linnet, J. Chem. Soc., **A12**, 1675 (1966).
163. H. Hartmann, K. Hensen, Theor. Chim. Acta, **6**, 20 (1966).
164. G. Shanmugasundaram, Acta phys. polon., **34**, 547 (1968).
165. А. А. Опаловский, Т. Д. Федотова, С. П. Габуда, Сб. Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях, «Наука», М., 1967, стр. 213.
166. S. Yano, T. Sidei, J. Chem. Phys., **30**, 1109 (1963).
167. B. L. McCaw, J. A. Ibers, Там же, **39**, 2677 (1963).
168. А. А. Опаловский, Н. И. Тюленева, Ж. структ. химии, **11**, 27 (1970).
169. K. Nakamoto, M. Maregoshes, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6480 (1950).
170. J. A. A. Ketelaar, C. Haas, J. van deen Elsken, J. Chem. Phys., **24**, 624 (1956).
171. M. F. A. Dove, J. Chem. Soc., **1959**, 3722.

172. Т. Д. Федотова, А. А. Опаловский, З. А. Гранкина, Е. В. Соболев, Ж. структ. химии, **8**, 258 (1967).
173. А. А. Опаловский, Т. Д. Федотова, Е. В. Соболев, З. А. Гранкина, Изв. СО АН СССР, сер. хим., **1966**, вып. I, № 2, 107.
174. A. Azman, A. Osvirk, Spectroch. acta, **239**, 1597 (1967).
175. A. Giguere, K. Sathianandan, Canad. J. Chem., **45**, 2439 (1967).
176. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, 1959.
177. С. С. Бацанов, ЖФХ, **34**, 68 (1960).
178. Е. Д. Ручкин, Т. Д. Федотова, А. А. Опаловский, Изв. СО АН СССР, сер. хим., **1968**, вып. 4, № 9, 22.
179. J. D. Forrester, M. E. Senko, A. Zalkin, D. Templeton, Acta crystal., **16**, 58 (1963).
180. R. Blinc, Z. Trontely, B. Volavsek, J. Chem. Phys., **44**, 1028 (1966).
181. H. Boutin, G. J. Safford, V. Brojovic, Там же, **39**, 3135 (1963).
182. A. Azman, A. Osvirk, A. Nadzi, A. Giguier, M. Schneider, Canad. J. Chem., **45**, 1347 (1967).
183. A. Giguier, N. Lengip, Там же, **36**, 1013 (1958).
184. Д. Д. Икрами, Е. Д. Ручкин, Н. С. Николаев, Ж. структ. химии, **8**, 354 (1967).
185. А. А. Опаловский, Т. Д. Федотова, С. П. Габуда, Д. Д. Икрами, Там же, **9**, 202 (1968).
186. Ван И-цю, Ф. И. Скрипов, ДАН, **136**, 58 (1961).
187. R. Hague, L. W. Reeves, J. Am. Chem. Soc., **89**, 250 (1967).
188. K. Shaimburg, C. Deverell, Там же, **90**, 2495 (1968).
189. L. H. Jones, R. A. Penneman, J. Chem. Phys., **22**, 781 (1954).
190. L. A. Woodward, J. V. Fyrrrel, Trans. Faraday Soc., **38**, 517 (1942).

Институт неорганической химии
СО АН СССР, Новосибирск