

УДК 546.16; 546.22.

ГЕКСАФТОРИД СЕРЫ

А. А. Опаловский и Е. У. Лобков

В обзоре предпринята попытка систематизировать имеющиеся данные о физико-химических и, в первую очередь, химических свойствах гексафторида серы. Обычно приписываемая гексафториду серы инертность, основанная на данных, полученных еще Муассаном, препятствовала изучению его химических свойств. В настоящее время этот пробел с успехом восполняется. Приведены данные о том, что гексафторид серы может выступать в качестве эффективного фторагента, достоинства которого определяются высоким содержанием фтора, его нетоксичностью и простотой в обращении. Показано, что дальнейший успех в развитии химии гексафторида серы и его практического применения существенно зависит от того, насколько интенсивно будут развиваться исследования в этой области.

Библиография — 236 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	193
II. Синтез гексафторида серы	195
III. Физические свойства	196
IV. Физико-химические свойства	197
V. Химические свойства	201

I. ВВЕДЕНИЕ

Гексафториды металлов и металлоидов — большая и интересная группа фторсодержащих соединений, отличительной особенностью которых является поразительное разнообразие химических свойств, от чрезвычайно высокой реакционной способности до инертности, свойственной благородным газам¹⁻¹¹. Несмотря на то, что большая половина представителей этой группы соединений была открыта еще в начале нынешнего века¹²⁻¹⁹, их активное изучение началось лишь с 40-х годов и было обусловлено получением и использованием гексафторидов ряда элементов на отдельных этапах технологии производства ядерного горючего²⁰⁻²⁴. Известные в настоящее время восемнадцать гексафторидов обычно делят по химическому поведению на две группы: фториды не металлов (SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , PoF_6 , XeF_6) и фториды металлов (CrF_6 , MoF_6 , TcF_6 , RuF_6 , RhF_6 , WF_6 , ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 , PtF_6 , UF_6 , NpF_6 , PuF_6). Если первые (за исключением XeF_6 и PoF_6) характеризуются как наиболее инертные

соединения, то вторым свойственна высокая активность, например, в отношении реакций фторирования или гидролиза.

Естественно, что такое деление весьма условно и носит качественный характер. Так, реакционная способность гексафторидов ксенона и полония подобна наиболее активным гексафторидам металлов. Можно не сомневаться, что пока неизвестные, но принципиально возможные гексафториды иода, астата или радона также не будут отличаться химической инертностью.

Исключая XeF_6 и PoF_6 , можно отметить, что химическая активность известных фторидов металлоидов возрастает в ряду SF_6 — SeF_6 — TeF_6 . Так, например, в отношении гидролиза водяным паром гексафторид серы инертен вплоть до 500° , в то время, как TeF_6 полностью гидролизуется водой в течение 24 часов.

Аналогичное положение сохраняется и в случае низших фторидов (тетрафторидов) халькогенов. Действительно, сильно дымящий, жидкий SeF_4 быстро разъедает стекло уже при комнатной температуре; твердый TeF_4 легко реагирует с кварцем, в то время, как газообразный SF_4 совершенно к нему инертен. Высокая химическая активность низших фторидов халькогенов явилась основанием для использования их в качестве перспективных фторирующих агентов и комплексообразователей.

При переходе от высшего фторида к низшему для одного и того же халькогена, химическая активность возрастает, что особенно наглядно видно на соединениях серы, для которых известно наибольшее число низших фторидов^{25–29}.

Так, пентафторид серы S_2F_{10} димер более реакционноспособен, чем SF_6 . При нагревании он реагирует с медью, ртутью и платиной, а с железом — при комнатной температуре. Однако гидролиз водой или концентрированными щелочами идет крайне медленно. Тетрафторид серы очень быстро гидролизуется водой, а фтористая сера (тио-тионилфторид) S_2F_2 гидролизуется уже влагой воздуха.

Таким образом, проведенное сопоставление показывает, что наибольшей химической инертностью среди известных фторидов металлоидов отличается гексафторид серы. С другой стороны, высокое содержание фтора в SF_6 (78%) — один из важнейших показателей эффективности любого фторагента — не может не обратить на себя внимание в отношении перспектив использования этого соединения в процессах фторирования и окисления, на что в свое время указывал еще Саймонс в известной монографии²⁹. Что же касается химической инертности SF_6 , то она, как и вообще термин «инертное вещество», носит весьма условный характер.

В последнее время повышенный интерес к гексафториду серы обусловлен его исключительными диэлектрическими свойствами^{30, 31}. По мере роста сведений, носящих, в основном, физический характер, диапазон практического применения SF_6 расширяется, затрагивая при этом такие отрасли, как космонавтика^{32, 33}, электроника^{34, 35}, холодильная техника^{36–39}, метеорология^{40–43}, металлургия^{44, 45}, машиностроение⁴⁶, лазерная техника^{47, 48} и медицина⁴⁹.

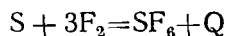
Что же касается химических свойств гексафторида серы, то сведения о них не претерпели существенных изменений с момента синтеза этого соединения. Ряд обзоров^{30, 31, 50}, последний из которых имеет десятилетнюю давность, не вносит ничего нового в химию гексафторида серы в сравнении с тем, что известно было еще Муассану. Выделенный им газ отличался высокой инертностью. Гидролиз водяным паром не наблюдался вплоть до 500° , а реакция с тугоплавким стеклом — до температуры

его размягчения. Газ не взаимодействовал с галогенами, фосфором, мышьяком, углеродом, кремнием, бором, медью и серебром при температуре красного каления. Не наблюдалась реакция между SF_6 и HCl или NH_3 .

Гексафторид серы не подвергается воздействию нагретых CuO , $PbCrO_4$ и расплавленной KOH . И только кипящий натрий быстро и количественно реагировал с SF_6 , что было положено в основу определения состава этого соединения. Довольно обширный для того времени перечень опробованных веществ позволил Муассану охарактеризовать гексафторид серы как инертный в химическом отношении газ и поставить его в этом смысле, в один ряд с азотом. Таким образом, был воздвигнут, казалось бы, вполне обоснованный барьер, который и определил ход дальнейших исследований в области химии этого соединения. И лишь в последние годы новые экспериментальные данные наметили пути преодоления этого, в значительной степени психологического, барьера, что связано с определенными успехами в развитии химии гексафторида серы. Появился ряд интересных сообщений, в которых рассматривается возможность применения SF_6 в качестве потенциального фторирующего агента и окислителя⁵¹⁻⁵⁹. В этом же направлении выполнен цикл работ авторов настоящего обзора⁶⁰⁻⁶⁷. Представляется, что дальнейшее расширение сферы практического применения гексафторида серы существенно зависит от того, насколько интенсивно будет развиваться именно это направление, в связи с чем обобщение накопленного материала должно послужить необходимым шагом в его развитии. Именно поэтому авторы настоящего обзора наиболее детально останавливаются на успехах в области исследования его физико-химических и химических свойств.

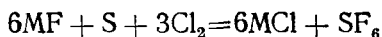
II. СИНТЕЗ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ

Синтез гексафторида серы⁶⁸⁻⁷⁵ обычно осуществляется путем взаимодействия серы с газообразным фтором:

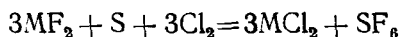


В зависимости от применяемой аппаратуры и чистоты исходных веществ, получаемый продукт содержит до 5% примесей в виде низших фторидов (S_2F_2 , SF_2 , SF_4 , S_2F_{10}), оксифторидов (SOF_2 , SOF_4 , SO_2F_2) и окислов (SO_2) серы, а также примесей, вносимых с используемым фтором (HF , OF_2 , CF_4 , C_2F_6 , N_2 , O_2). Полученный после очистки газ имеет следующий состав: SF_6 —99,8%; S_2F_{10} —отсутствует; $SF_4 + S_2F_2$ — $8 \cdot 10^{-6}$; HF —отсутствует; инертные газы—отсутствуют; H_2O — $15 \cdot 10^{-6}$ %³¹. Следует отметить, что такой газ физиологически совершенно безвреден⁷⁶.

В последнее время предпринимаются попытки синтезировать SF_6 без использования элементарного фтора. Это прежде всего электролиз серы или серосодержащих соединений (H_2S , SCl_2 , S_2Cl_2 , CS_2) в безводном фтористом водороде⁷⁷⁻⁸⁰. Как возможные методы синтеза рассматриваются процессы^{81, 82}:



или



где M —металл I—IV групп периодической системы, а также пиролиз низших фторидов серы⁸³. Однако оба эти процесса приводят к образованию газа, бедного гексафторидом серы и требуют тонкой очистки.

Таким образом, достаточно отработанным, технологически и экономически целесообразным является все же способ получения гексафторида серы, основанный на взаимодействии элементов. Тем не менее представляется весьма перспективным осуществление синтеза SF_6 в промышленных масштабах без применения элементарного фтора, поскольку имеющиеся данные определяют вполне реальную возможность именно такого пути.

Хотя аналитическая химия гексафторида серы не получила должного развития⁸³⁻⁸⁷ отметим, что наиболее перспективными в этом направлении являются методы газовой и газожидкостной хроматографии. Определение примесей этим методом — прием, в достаточной степени разработанный⁸⁸⁻⁹⁰. При этом обычно используют в качестве твердого носителя силикагель, хромосорб W или порошкообразный полимер «Kel — F» с добавкой фторированных масел, из которых наиболее часто употребляется политрифторхлорэтилен.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Структура и спектры. Первые убедительные доводы в пользу октаэдрической структуры SF_6 были получены в опытах по дифракции электронов^{91, 92}. Известно, что для молекулы, принадлежащей к O_h -симметрии следует ожидать шесть нормальных колебаний, из которых три — $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_3(F_{2g})$ — активны в спектре комбинационного рассеяния (СКР), а два — $\nu_3(F_{1u})$ и $\nu_4(F_{1u})$ — в инфракрасном спектре. Есть также неактивное колебание в обоих спектрах (ν_6), которое может наблюдаться как составное. Все пять полос поглощения для газообразного и жидкого гексафторида серы были определены еще в 1934 г., однако уточнение положения полос путем применения более совершенной аппаратуры и более чистого вещества продолжается и в настоящее время (табл. 1)⁹³⁻¹⁰⁵.

ТАБЛИЦА 1

Значения частот основных колебаний SF_6 , $см^{-1}$

Агрегатное состояние	$\nu_1(A_{1g})$ валентное	$\nu_2(E_g)$ валентное	$\nu_3(F_{1u})$ деформационное	$\nu_4(F_{1u})$ валентное	$\nu_5(F_{2g})$ деформационное	$\nu_6(F_{2u})$
Газообразное	772,4	639,5	940	615	522	363
	775	641,7	947	613	525	344
	769,4		932	614		345
	773,5		939	615		347
			947			
			947,9			

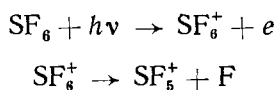
Спектры комбинационного рассеивания твердого и газообразного гексафторида серы весьма схожи⁹⁴, что и следовало ожидать ввиду высокой симметрии молекулы. Однако за исключением ν_1 линии спектра твердого SF_6 слабы и отнесение их весьма неопределенно.

Спектр поглощения SF_6 в области ультрамягкого рентгеновского излучения сильно отличается от обычных рентгеновских спектров^{106, 107}, имеет резко выраженный неводородоподобный характер.

Электронная структура атома серы была выражена в виде: $3s^{1,64}3p^{3,50}3d^{0,49}$, что приводит к значению эффективного заряда на атоме серы, равному $+0,67$ ¹⁰⁸. Экспериментальное значение эффективного заряда на атоме серы, полученное по методу Коулсона¹⁰⁹, оказалась равным $2,50$ ¹¹⁰. Последняя величина является более точной, поскольку для

определения заряда использовалась эмиссионная K_{α} -линия, что отвечает более реальной картине перераспределения электронной плотности на сере. Следует отметить, что участие d -электронов в образовании химической связи установлено и при теоретическом исследовании электронного строения SF_6 методом МО ЛКАО — ССП¹¹¹. Прямое экспериментальное подтверждение этому факту дано Ла Виллой¹¹², который непосредственно измерил вероятность $3d \rightarrow 2p$ -переходов.

Фотоэлектронный спектр гексафторида серы, полученный при возбуждении монохроматическим излучением с $\lambda = 584 \text{ \AA}$ ¹¹³, обнаруживает четыре порога возрастания ионизационного тока (15,35; 16,71; 18,11 и 19,50 эв), три из которых отвечают образованию SF_5^+ , вероятно, по реакции¹¹⁴:



Масс-спектр гексафторида серы изучен достаточно подробно^{116–128}, поскольку исследования в этом направлении позволяют объяснить особенности поведения SF_6 как диэлектрика. Способность гексафторида серы образовывать отрицательные ионы при облучении электронами низких энергий¹¹⁶ представляет большой практический интерес в связи с характерным для него большим сечением захвата электронов^{32, 33, 115}.

Схематически механизм взаимодействия гексафторида серы с низкоэнергетическими электронами (0—2 эв) может быть представлен как резонансное поглощение (захват) электрона с образованием метастабильного иона:



который либо подвергается диссоциации (диссоциативный захват):



либо стабилизируется путем соударения с посторонней молекулой:



Имеются также данные по исследованию гексафторида серы методом ЯМР, причем спектры ЯМР ^{19}F сняты как для газообразного SF_6 , так и для SF_6 , зафиксированного в виде клатратных соединений^{129–135}.

IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Основные физические свойства гексафторида серы приведены в табл. 2. В нормальных условиях SF_6 представляет собой бесцветный газ, плотность которого близка к теоретической. При охлаждении до -63° он конденсируется в бесцветное твердое вещество, которое может быть расплавлено под давлением. Параметры тройной точки: $t = -50,8^\circ$, $P = 2,3 \text{ атм}$ ¹⁵⁶. Давление пара в температурном интервале -40° — $+30^\circ$ меняется от 3,4 до 26,4 атм¹⁵⁷. При $94,30^\circ \text{ К}$ наблюдается эндотермическое превращение SF_6 в твердой фазе.

Критические параметры гексафторида серы имеют следующие значения: $P_{кр.} = 38,328 \pm 0,05 \text{ кг/см}^2$; $t_{кр.} = 45,560 \pm 0,05^\circ$; $v_{кр.} = 198,0 \pm 0,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ ¹⁵⁸ и хорошо согласуется с более ранними данными^{36, 139}.

ТАБЛИЦА 2

Физические свойства гексафторида серы

Свойство	Значение	Ссылки на литературу
Температура плавления, °С	—50,8	136
Температура сублимации, °С	—63,8 (760 мм рт. ст.)	136
Критическая температура, °С	45,642, 45,547, 45,55	36, 137—139
Критическое давление, атм	37,193, 37,113, 38,27, 38,15	36, 137—139
Теплота плавления, ккал/моль	1,201, 1,1, 1,39	136, 140, 141
Теплота сублимации, ккал/моль	5,64, 5,57, (—63,8)	136, 141, 142
Плотность, газ, г/см ³ г/л (20°)	6,093 (753,5 мм. рт. ст.)	143
твердое, г/см ³	2,683 (—195°), 2,51 (—50°)	136
жидкость, г/см ³	1,37 (20°), 1,722 (—20°), 1,787 (—39°), 1,818 (—45°), 1,878 (—50°)	136, 138, 144, 145
критическая, г/см ³	0,74, 0,73, 0,7517, 0,741	36, 137, 138, 146
Поверхностное натяжение, дн/см	11,63 (—50°), 8,02 (—20°)	145, 147
Вязкость газа, ед СГС 10 ⁴	1,537 (22,5°), 1,871 (100°)	148
Диаметр молекулы, Å (из вязкости)	4,77	148
Коэффициент теплопроводности (жидкость), 10 ⁶ ·вт·см ^{−1} ·град ^{−1}	13,2 (20°), 13,6 (30°), 14,3 (50°)	149
Коэффициент теплопроводности (газ), 10 ⁴ ·вт·см ^{−1} ·град ^{−1}	1,3 (20°, 1 атм.)	150
Показатель преломления (жидкость)	1,170 (20°), 1,167 (25°)	151
Диэлектрическая постоянная ед. СГС, (27,5°)	1,009191 (178 мм. рт. ст.), 1,00123 (457 мм. рт. ст.)	152, 153
Дипольный момент, ед. СГС	1,00034 (131 мм. рт. ст.)	154
Скорость звука, м/сек	3·10 ^{−20}	155
Магнитная восприимчивость, ед. СГС	146,3 (30°, 750 мм. рт. ст.) (−0,300±0,003)·10 ^{−6}	142

Полученная Елемой³⁷ зависимость кривой упругости насыщенного пара SF₆ в интервале температур −30°—*t*_{кр.} на основании экспериментальных данных^{36, 139, 156, 159} имеет следующий вид:

$$\lg P_{\text{бар.}} = 4,43538 - 8,47739/\theta - 3,72000/\theta^2 + 5,33334/\theta^3,$$

где $\theta = T/100$.

Одновременно с этим Мирс с сотр.¹⁶⁰, используя собственные данные и данные работ^{137, 139}, получили зависимость упругости насыщенного пара от температуры:

$$\lg P_{\text{бар.}} = 4,41780 - 889,185/T - 0,56334 \cdot 10^{-3}T + 0,120040 \cdot 10^{-5}T^2,$$

для интервала температур 25—130° (температура в обоих уравнениях дана в °K), зависимость плотности от температуры для жидкого гексафторида серы записывается в виде пятичленного уравнения¹⁶⁰: $d \text{ г/см}^3 =$

$$= A_0 + \sum_{n=1}^{n=4} A_n (1 - T/318,80)^{n/3}, \text{ где } A_0 = 0,725, A_1 = 1,4721, A_2 = -0,282881, A_3 = 1,302590, A_4 = -0,628493. \text{ Абсолютная ошибка при определении плотности в интервале температур } -41 \text{—} +42^\circ \text{ не превышает } +0,1\%.$$

Давление сублимации твердого SF₆ подчиняется уравнению: $\lg P_{\text{м.м. рт. ст.}} = A - B/T$, справедливому, по-видимому, в интервале температур от 102 до 222° K (табл. 3).

Растворимость гексафторида серы. Поведение SF₆ в полярных и неполярных растворителях (табл. 4) представляет определенный практический^{164—167} и научный интерес^{168—170}. Впервые установленная Фридманом¹⁷¹ растворимость гексафторида серы в воде ($5,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}$)

ТАБЛИЦА 3

Значения констант A и B уравнения $\lg P = A - B/T$
для давления сублимации гексафторида серы

Интервал температур, °K	A	B	Ссылки на литературу
175—222,5	8,711	1222	136
201—222,5	8,7648	1231,3	161
200,7—222,5	8,736	1224,8	162
102—143	8,9555	1265	163

ТАБЛИЦА 4

Растворимость гексафторида серы в различных растворителях ($t=25^\circ$, $P=1$ атм.)

Растворитель	Мольная доля, $\times 10^4$	Ссылки на литературу	Растворитель	Мольная доля, $\times 10^4$	Ссылки на литературу
H ₂ O	0,05*	173	C ₇ F ₁₆	224,4	175
HF	1,3**	174	CCl ₄	65,54	174
C ₆ F ₆	26,4	174	C ₂ Cl ₂ F ₃	278,6	174
C ₆ H ₁₂	53,91	174	CS ₂	9,245	175
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	100,55	174	(C ₄ F ₉) ₃ N	731	176
<i>i</i> -C ₈ H ₁₈	153,5	174	N ₂ H ₃ CH ₃	2,11	167
C ₆ H ₅ CH ₃	33,95	174	N ₂ O ₄	93,46	167
C ₆ H ₁₁ CH ₃	70,15	174	CH ₃ NO ₂	10,0*	171

* Пересчитано из данных 172

** Пересчитано из данных 173

оказалась значительно ниже растворимости таких газов как He ($9 \cdot 10^{-3}$), N₂ ($16 \cdot 10^{-3}$) или Xe ($118 \cdot 10^{-3}$), Ar ($34 \cdot 10^{-3}$). Экспериментально определенное значение энтропии растворения (-50 э. е.) отличалось более чем на 10 э. е. от эмпирически вычисленных величин¹⁷⁷⁻¹⁷⁹. Энтальпия процесса растворения также была более отрицательна, чем энтальпия конденсации SF₆, равная -4 ккал/моль.

Следует отметить, что оценка термодинамических свойств раствора при такой низкой растворимости газа могла быть недостаточно надежной. Применение более совершенной аппаратуры (точность -10^{-6} м. д.) позволило получить зависимость растворимости SF₆ в воде от температуры, справедливую в интервале $0-50$ ¹⁷²: $\lg X_2 = 6648,32/T + 45,2067$ $\lg T - 139,5793$, где X_2 — м. д. SF₆ в воде, T — температура в °K.

Зависимость энтропии и теплоты растворения гексафторида серы от температуры даются соотношениями: $\Delta H^\circ_2/R = \partial \ln X_2 / \partial (1/T) = -2,303 \cdot 6648,32 + 45,2067 \cdot T$, где ΔH°_2 и ΔS°_2 [$\partial \ln X_2 / \partial (1/T)$] — соответственно, энтальпия и энтропия растворения при переходе 1 моля газа в гипотетический раствор с мольной долей равной единице.

Рассчитанные по этой формуле энтальпия и энтропия растворения SF₆ в воде, равны, соответственно: $-4,9$ ккал/моль и -41 кал/моль·град.

Клатратообразование. Интересно отметить, что несмотря на низкую растворимость гексафторида серы в воде и других растворителях, для последнего установлено существование двух соединений включения: газовый гидрат, состава SF₆·17H₂O и клатрат соединения Дианина с SF₆ (6C₈H₂₀O₂·2SF₆)¹⁸⁰⁻¹⁸⁴.

Газовый гидрат может быть получен путем медленного нагнетания SF₆ в воду до тех пор, пока давление газа не достигнет $5-6$ атм. При 0° образуются белые кристаллы по виду напоминающие снежную массу.

На основании фазовой $P-T$ диаграммы в интервале температур $-9-+15^\circ$ установлено¹⁸¹, что состав газового гидрата гексафторида серы при 0° содержит 17,02 М. H_2O на 1 моль SF_6 . Упругость пара при этой температуре равна 0,8 атм. Теплоты образования гидрата из жидкой воды и льда равны соответственно — 29,57 и 5,140 ккал/моль. Точка существования одновременно 4 фаз (гидрат SF_6 —жидкость, обогащенная водой — жидкость, обогащенная SF_6 —пар) находится при температуре 14° и давлении 20 атм.

Клатрат соединения Дианина^{182, 183} с гексафторидом серы может быть получен, если этанольную модификацию этого соединения, растворенную в деканоле, выдержать под давлением газообразного SF_6 при 20—25 атм, и $130-140^\circ$ в течение 4—5 суток. При этом образуется твердый клатрат, имеющий состав, близкий к $6C_{18}H_{20}O_2 \times 1,79 \cdot SF_6$ ¹⁸⁴. Продукт содержит до 13% SF_6 , т. е. несколько меньше 2 молей (14,7%), по-видимому, из-за ограниченной растворимости гексафторида серы в деканол. Температура плавления клатрата состава $6C_{18}H_{20}O_2 \cdot 1,79SF_6$ равна $163-165^\circ$, плотность — $1,3 \text{ г/см}^3$.

Вполне очевидно, что способность к клатратообразованию не такое уж уникальное свойство для гексафторида серы, а малое количество примеров, известных на сегодняшний день, обусловлено лишь состоянием исследований в данной области, перспективность, научная и практическая значимость которой, несомненна.

Термохимические свойства. Теплота образования гексафторида серы в стандартных условиях определена на основании калориметрических измерений теплоты сгорания серы во фторе. Впервые такие измерения были проведены Иостом и Клаасеном¹⁴¹, установившими значение ΔH°_{298} равное — 262 ккал/моль. Более позднее аналогичное исследование, проведенное Гроссом¹⁸⁵, привело к значению теплоты образования SF_6 в стандартных условиях, равному — $288,5 \pm 0,7$ ккал/моль и, наконец, по данным О'Харе с сотр.¹⁸⁶ значение ΔH°_{298} оказалось равным — $291,7 \pm 0,2$ ккал/моль. Последняя величина, по-видимому, наиболее точная, что подтверждается повторными определениями, сделанными с более чистым по кислороду фтором¹⁸⁵.

Теплоемкость гексафторида серы определена экспериментально Эйкенем и Шредером¹⁴⁰ вплоть до 13° К . Эти данные были использованы Келли и Кинтом¹⁸⁷ для расчета стандартной энтропии образования SF_6 , которая оказалась равной $70,3 \pm 0,7$ кал/моль·град, что согласуется со статистически вычисленными значениями этой величины: $69,5-70,7$ кал/моль·град^{186, 188-191}. Некоторое различие в значениях энтропии, вычисленной статистическим методом обусловлено преимущественно различием использованных значений молекулярных постоянных и особенно длины связи $S-F$.

Термическая устойчивость. При термической диссоциации гексафторида серы образуется газовая смесь, содержащая, в основном, следующие компоненты: S , F , e , SF_6 , SF_4 , SF_3 , SF_2 , SF , S_2 , F_2 , S^+ , S^{2+} , F^+ , F^- , S^- ¹⁹²⁻¹⁹⁵. Расчет состава смеси в интервале температур $1000-20\,000^\circ \text{ К}$ и давлении 1—20 атм в области диссоциации показал, что при 1000° К молярная доля атомарного фтора и тетрафторида серы составляет $6 \cdot 10^{-6}$, а молекулярного фтора — $1 \cdot 10^{-6}$. Вплоть до 1400° К ($P=1-10$ атм) молярная доля SF_6 все еще близка к единице (0,992). Быстрая диссоциация начинается при 2000° К с появлением новых частиц: S , SF_2 , SF , S_2 . При 3000° К SF_6 уже не существует, а продукты распада начинают обогащаться ионами S^+ , F^+ , F^- , S^- . При 5000° К исчезает SF_4 , а при 7500° К — остальные молекулы, и плазма состоит из электронов, серы и фтора в атомарном и ионизированном состояниях¹⁹⁵.

V. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химическая активность (реакционная способность) того или иного соединения определяется скоростью реакции между этим соединением и партнером, если, конечно, сам процесс термодинамически возможен. Для того чтобы сравнить химическую активность различных соединений в отношении одного и того же партнера, сопоставляемые скорости реакций должны принадлежать какой-либо одной общей стадии рассматриваемых процессов, осуществляемых в сопоставимых условиях. Выделение определяющей стадии процесса и наблюдение за нею сопряжено со значительными трудностями, возрастающими при переходе от гомогенных систем к гетерогенным. Поэтому в практике обычно пользуются эмпирической систематизацией, основанной, зачастую, на качественных наблюдениях. Естественно, что такая систематизация может оказаться ненадежной. Так, недавние исследования химических свойств гексафторидов молибдена и вольфрама^{10, 11} показали, что оба соединения обладают значительной инертностью, в противоположность ранним исследованиям, в которых MoF_6 и WF_6 считались энергичными фторагентами^{29, 196}. Трудности эмпирического пути поставили исследователей перед необходимостью установить какие-либо, хотя бы качественные, критерии для предсказания потенциально-возможных изменений в химических системах гексафторидов нескольких элементов, поскольку такие системы представляют известный интерес в практике. Одним из таких критериев является термическая устойчивость гексафторидов.

Наиболее полно и подробно сравнительная оценка термической устойчивости* с использованием различных физико-химических характеристик (силовые постоянные ΔF_6 , энергия связи $\Delta - \text{F}$, константы равновесия реакций диссоциации) сделана в работе Галкина и Туманова². В табл. 5 приведены установленные авторами ряды термической устойчивости гексафторидов на основании предположения о взаимосвязи ее с различными физико-химическими характеристиками молекулы SF_6 .

ТАБЛИЦА 5

Изменение термической устойчивости гексафторидов в зависимости от изменения некоторых физико-химических характеристик молекул

Физико-химическая характеристика молекулы	Изменение термической устойчивости с ростом физико-химической характеристики молекулы
Энергия связи, D_0°	$\text{UF}_6 > \text{WF}_6 > \text{NpF}_6 > \text{MoF}_6 > \text{PuF}_6 > \text{ReF}_6 > \text{TcF}_6 > \text{OsF}_6 > \text{TeF}_6 > \text{SF}_6 > \text{SeF}_6 > \text{IrF}_6$
Константа термодинамической стабильности: $\text{MF}_6 \rightarrow \text{M}_\text{г} + 6\text{F}_\text{г}$	$\text{UF}_6 > \text{WF}_6 > \text{NpF}_6 > \text{MoF}_6 > \text{PuF}_6 > \text{TcF}_6 > \text{ReF}_6 > \text{OsF}_6 > \text{TeF}_6 > \text{SF}_6 > \text{SeF}_6 > \text{IrF}_6$
Константа термодинамической стабильности: $\text{MF}_6 \rightarrow \text{MF}_{4\text{г}} + 2\text{F}_\text{г}$	$\text{WF}_6 > \text{MoF}_6 > \text{UF}_6 > \text{SF}_6 > \text{NpF}_6 > \text{PuF}_6$

Анализ результатов приводит авторов² к выводу, что наиболее объективным критерием термической устойчивости гексафторидов как характеристики их реакционной способности является, видимо, константа термодинамической стабильности (величина, обратная константе равновесия реакции диссоциации), характеризующая частичную диссоциацию гексафторидов до соответствующих тетрафторидов. Оценка терми-

* Принято, что возрастание термической устойчивости молекулы сопровождается уменьшением ее химической активности¹⁹⁷.

ческой устойчивости по средней величине энергии связи Э—F в ЭF₆, за исключением ReF₆, полностью совпадает с термодинамической оценкой. Значения валентных силовых постоянных и межатомные расстояния для характеристики химических свойств гексафторидов, по мнению авторов, кажутся весьма сомнительными.

Обращаясь к гексафториду серы, и оценивая его реакционную способность по константе термодинамической стабильности, можно видеть, что последний должен представлять собой достаточно активное вещество, способное в соответствующих условиях переводить в высшие фториды, по крайней мере, соединения таких металлов как молибден, вольфрам или уран.

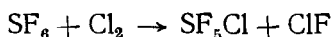
В самом деле, в последнее время экспериментально осуществлено превращение UO₂ в UF₆ при помощи гексафторида серы⁵².

С другой стороны, перечень веществ, в отношении которых гексафторид серы будет иметь достаточную активность, может быть значительно расширен, если допустить возможность иного пути взаимодействия, основанного, например, на высоком сродстве SF₆ к электрону. Достаточно вспомнить, что натрий, растворенный в диметилевого эфире дифенилэтиленгликоля восстанавливает гексафторид серы уже при комнатной температуре, причем в основе этой реакции лежит, видимо, перенос электрона с радикала дифенил-иона на молекулу SF₆ с образованием неустойчивого анион-радикала SF₆⁻⁸⁴.

Высказанные соображения должны явиться исходными положениями в поисках путей повышения химической активности гексафторида серы с целью использования его в качестве фторагента. Для этого имеются все возможности, поскольку инертность гексафторида серы успешно преодолевается различными приемами активации процесса, включая обычный нагрев.

Реакции в электрическом разряде. В условиях электрического разряда образуются низшие фториды серы (SF₂, S₂F₂), химическая активность которых значительно выше исходного гексафторида серы¹⁹⁸⁻²⁰¹.

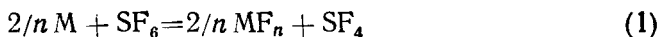
Действие электрического высокочастотного разряда в препаративных целях было использовано в реакциях гексафторида серы с хлором и кислородом²⁰². В первом случае процесс сопровождается образованием SF₅Cl, вероятно, по суммарному уравнению:



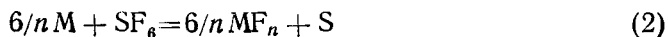
Выход SF₅Cl — 1,97·10⁻³ моля/час. Монофторид хлора (ClF) не был идентифицирован, очевидно, из-за реакции его со стеклом.

Реакция SF₆ + O₂ (отношение 1,32 : 1) приводит к образованию SOF₄, приблизительный выход которого составляет 0,11·10⁻² моля/час (степень превращения 18%) при скорости газового потока 0,61·10⁻² моля/час. Механизм обеих реакций установить не удалось из-за обилия продуктов диссоциации и ионизации SF₆ под воздействием электрического разряда.

Реакция при взрыве металлических проволок в атмосфере SF₆. Изучая пиролиз углеводородов в условиях взрывающихся проволок с использованием гексафторида серы в качестве инертного разбавителя было установлено, что последний вступает во взаимодействие со взрывающимися металлами, даже при относительно низких уровнях подводимой энергии^{58, 203, 204}. При этом образуется либо фторид соответствующего металла и тетрафторид серы:



либо фторид металла и элементарная сера:



где n — индекс, соответствующий высшей степени окисления металла.

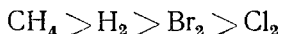
Тот или иной путь реакции зависит от мольного отношения $SF_6:M$. Так, например, для вольфрама при отношении $SF_6:W=3,0$ реакция протекает по уравнению (1). Доля WF_6 , получаемого по уравнению (2) возрастает до 42% при мольном отношении компонентов, равном 1,8. В случае молибдена выход MoF_6 по реакции (2) изменяется от 12 до 52%, при изменении отношения $SF_6:Mo$ от 2,0 до 1,6 соответственно.

Взрывание рения в атмосфере SF_6 приводит к образованию летучих гекса- и гептафторида рения. Подбирая соответствующие условия, можно получить гептафторид рения, в котором содержание ReF_6 будет минимальным. Кроме того, в этой реакции был реализован ранее неизвестный нелетучий фторид рения состава ReF_8 , который нельзя получить при прямом синтезе из элементов.

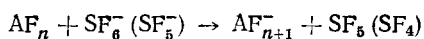
Таким образом, гексафторид серы становится весьма эффективным фторагентом в условиях взрывааемых электрическим током металлов. Изученные процессы открывают возможность нового пути синтеза как SF_4 , так и специфических фторидов металлов без применения элементарного фтора. Интересно отметить, что выход продуктов реакции не зависит, а состав зависит от стехиометрии исходных компонентов. Это позволяет регулировать процесс очистки образующихся летучих фторидов, а также может явиться основой при синтезе ранее неизвестных неорганических фторидов.

Взрывание крайне небольших количеств платины или меди может инициировать рассмотренную выше реакцию SF_6+O_2 , но с более низким выходом^{205, 206}.

Высокий кинетический барьер реакции SF_6+O_2 обусловлен, видимо, способностью фтора отталкивать электроотрицательный кислород²⁰⁶. В самом деле, скорость реакции может быть значительно увеличена в присутствии добавок (промоторов) различных газов, например, H_2 , Cl_2 , Br_2 , CH_4 , причем эффективность промотора обратно пропорциональна величине его электроотрицательности:



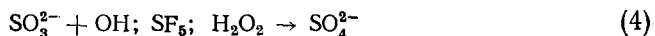
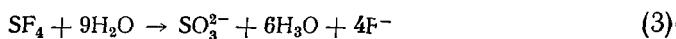
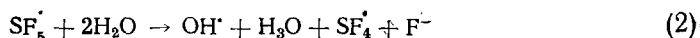
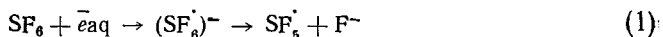
Ион-молекулярные реакции. Молекула SF_6 относится к классу галогенсодержащих молекул, представляющих значительный теоретический интерес в связи с характерным для нее большим сечением захвата электронов. Образующийся при взаимодействии электронов анион-радикал SF_6^- (или SF_5^-) становится весьма реакционно способным в отношении целого ряда фторсодержащих молекул PF_3 и PF_5 ²⁰⁷, SiF_4 и BF_3 ²⁰⁸, POF_3 и PSF_3 ²⁰⁹. Так, если в ионизационную камеру ввести смесь двух фторидов (SF_6 и AF_n) и подвергнуть их бомбардировке тепловыми электронами (0—0,2 эв), то в масс-спектре можно зафиксировать образование анионов состава AF_{n+1}^- .



которые самостоятельно в данных условиях образовываться не могут (BF_4^- и SiF_5^- наблюдаются в масс-спектре только при энергиях свыше 10 эв)^{210, 211}.

Реакции при γ -радиолизе. Высокое сродство гексафторида серы к электрону позволило использовать последний как специфический акцептор электронов при γ -радиолизе веществ^{212–217}, влияющий тем или

иним образом на состав конечных продуктов реакции. Изученный недавно γ -радиолиз воды в присутствии SF_6 сопровождается высоким выходом по F^- , в образовании которого принимает участие только реакция $\text{SF}_6 + \bar{e} \text{aq}$. Нижеприведенный механизм реакции хорошо согласуется с экспериментальными данными ²¹²:



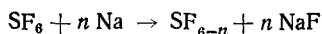
Фотохимическое действие инфракрасного излучения. Басов с сотр. ²¹⁸, изучая действие ИК-излучения CO_2 -лазера ($\lambda = 10,6 \text{ мк}$) на газообразные реакционноспособные системы, установил, что при определенных интенсивностях колебательно-возбужденные молекулы вступают в химическое взаимодействие. Так, при облучении системы $\text{N}_2\text{F}_4\text{—NO—C}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{F}_6)$ наблюдается яркая зеленовато-желтая вспышка, сопровождающая процесс, а исходные вещества полностью реагируют. Следует отметить, что при обычном нагреве системы такой процесс возможен только при температурах выше 1500°K .

Облучение смеси SF_6 и NO также приводит к мгновенной реакции, сопровождающейся вспышкой. В продуктах реакции образуется SOF_2 . При этом температура смеси, по данным авторов, не превышает 700° , в то время, как термически смесь нереакционноспособна до 1000° . Следует отметить, правда, что конверсия SF_6 и NO проходит неполностью. Это обстоятельство, как отмечает Панкратов ²¹⁹, связано с тем, что появление химических свойств, может быть обусловлено возбуждением только валентных колебаний, в то время, как генерируемое лазером излучение лежит для SF_6 в области деформационных колебаний.

Полученные результаты устанавливают возможность осуществления направленных реакций, так как под действием ИК-излучения смеси исходных веществ могут реагировать иным путем, чем при повышении температуры обычным нагревом. Это обстоятельство весьма существенно, поскольку открывает путь к синтезу новых соединений, обеспечивая широкое использование лазеров в химии.

Реакция при нагревании. Следует отметить, что такой простой и общепринятый способ ускорения реакции как обычный нагрев долго не привлекал внимания исследователей, очевидно, в связи с упомянутыми выше отрицательными результатами первых работ.

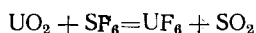
В 1953 г., вопреки мнению Муассана, утверждавшего, что натрий не подвержен воздействию гексафторида серы вплоть до температуры кипения металла (880°) было установлено ²²⁰, что процесс идет уже при 247° ($K = 2,23 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$). При 500° реакция сопровождается хе-молуминесценцией, наиболее вероятное объяснение которой состоит в том, что одна из пяти стадий является экзотермичной с выделением энергии, необходимой для возбуждения D-линии натрия.



Гексафторид серы при относительно низких температурах ($180\text{—}200^\circ$) фторирует треххлористый алюминий с выходом AlF_3 порядка 15%, а при 250° реагирует с SO_3 , образуя при этом фтористый сульфурил с выходом $\sim 20\%$ ²²¹:



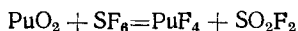
В последнее время появились работы^{52, 53} технологического характера, в которых рассматривается вопрос регенерации отходов ядерного горючего при фторировании его гексафторидом серы. Так, например, фторирование UO_2 , осуществляемое в корундовых реакторах при 750—900° смесью $\text{SF}_6:\text{O}_2=1:1$ сопровождается образованием UF_6 . Авторы считают, что процесс протекает в соответствии с общей схемой реакции⁵²:



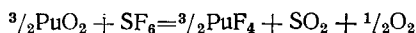
Использование высоких температур (1000°) позволило получить в лабораторных условиях сравнительно чистый пентафторид протактиния при фторировании пятиокси протактиния гексафторидом серы⁵³.



Кроме того, по данным этих же авторов, при высокотемпературном фторировании PuO_2 , как показывает термодинамический расчет, можно получить PuF_4 , согласно реакции:



или



Однако эти расчеты не получили до настоящего времени экспериментального подтверждения.

Естественно, что решить вопрос в пользу активности или инертности гексафторида серы с учетом вышеприведенных фактов, можно только путем всестороннего исследования его реакционной способности в отношении ряда простых веществ и их соединений. Такое исследование было предпринято авторами настоящего обзора⁶⁰⁻⁶⁷ и показало, что распространенное мнение о химической инертности SF_6 весьма условно, а приводимые при этом примеры являются скорее исключением, чем правилом.

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) было установлено, что подавляющее большинство изученных металлов (табл. 6) реагируют в интервале 500—600° со значительной скоростью⁶¹.

Особенно энергично, с воспламенением, протекают реакции с титаном и редкоземельными элементами. Скорость реакций бора и кремния не столь велика, как в случае титана или лантана в силу, видимо, кинетических особенностей процесса, поскольку при увеличении потока SF_6 реакция и в этом случае идет настолько энергично, что смесь при этом раскаляется. В ряде случаев протекание реакции можно зафиксировать по изменению веса продукта реакции в сравнении с весом исходного вещества.

Проведенная нами термодинамическая оценка наиболее вероятных процессов, протекающих в системе $\text{SF}_6\text{—M}$ показала следующее:

$$\frac{1}{n} \text{M}_{(\tau)} + \frac{1}{2} \text{SF}_{6(\text{r})} = \frac{1}{n} \text{MF}_{n(\tau)} + \frac{1}{2} \text{SF}_{4(\text{r})} \quad (\text{I})$$

$$\Delta G_{\text{I}}^0 = \Delta H_{\text{MF}_n}^0 - T(S_{\text{MF}_n}^0 - S_{\text{M}}^0) + 52250 \text{ кал/г-экв}$$

$$\frac{4}{3} n \text{M}_{(\tau)} + \frac{1}{6} \text{SF}_{6(\text{r})} = \frac{1}{n} \text{MF}_{n(\tau)} + \frac{1}{6} n \text{M}_2 \text{S}_{n(\text{r})} \quad (\text{II})$$

$$\Delta G_{\text{II}}^0 = \Delta H_{\text{MF}_n}^0 + \frac{1}{3} \Delta H_{\text{M}_2 \text{S}_n}^0 + \frac{1}{3} (4S_{\text{M}}^0 - 3S_{\text{MF}_n}^0 - S_{\text{M}_2 \text{S}_n}^0 + 34,9) + 48100 \text{ кал/г-экв.}$$

$$\frac{1}{n} \text{M}_{(\tau)} + \frac{1}{6} \text{SF}_{6(\text{r})} = \frac{1}{n} \text{MF}_{n(\tau)} + \frac{1}{12} \text{S}_{2(\text{r})} \quad (\text{III})$$

ТАБЛИЦА 6

Условия взаимодействия гексафторида серы с металлами и окислами

Металл или окисел	T, °C	ΔP, %	Металл или окисел	T, °C	ΔP, %	Металл или окисел	T, °C	ΔP, %
K	400	—	Sb	нет	—	Tb ₄ O ₇	637	—
Cu	нет	+30	W	648	—88	Dy ₂ O ₃	645	14,5
Mg	нет	+9,5	Re	нет	—	Ho ₂ O ₃	642	14,6
Ca	470	—	MgO	795	+61	Er ₂ O ₃	597	+11,7
Zn	613	+33	CaO	727	+23,1	Tm ₂ O ₃	670	+12,5
Cd	530	—	SrO	628	+12,7	Yb ₂ O ₃	700	+14
B	680	—	BaO	480	+13,4	Lu ₂ O ₃	590	+12
Al	560	—	B ₂ O ₃	нет	—	TiO ₂	нет	+13,5
Ga	690	—	Al ₂ O ₃	530	+24,5	Cr ₂ O ₃	нет	+14,5
In	480	—	Ga ₂ O ₃	нет	+12,3	WO ₃	нет	—
La	450	—	In ₂ O ₃	нет	+20,6	MnO	нет	—
Pr	460	—	Sc ₂ O ₃	нет	+28,7	CuO+KF	526	+19
Tb	550	—	Y ₂ O ₃	657	+36,4	MgO+KF	474	+7,9
Tm	550	—	La ₂ O ₃	714	+5	CaO+CsF	563	+7,8
Yb	500	—	Ge ₂ O ₃	450	—	SrO+RbF	нет	+16
C	нет	—8,4	Pr ₆ O ₁₁	584	+13,2	ZnO+KF	нет	+6
Si	662	—5	Nd ₂ O ₃	647	+15,4	SnO+KF	332	+20
Sn	нет	—	Sm ₂ O ₃	670	+8	TiO ₂ +NaF	нет	—48
Ti	494	—84,6	Eu ₂ O ₃	560	+18,7	VO ₂ +KF	429	—
Zr	560	—	Gd ₂ O ₃	594	+12,6	Ni ₂ O ₃ +KF	нет	+23

Примечание: 1) «нет» — тепловой эффект не регистрировался на термограммах, 2) ΔP — относительное изменение веса, масс. %; 3) привес не определялся.

где $\Delta H_{MF_n}^0$, $\Delta H_{M_2Sn}^0$ — стандартная энтальпия образования фторида и сульфида, соответственно в кал/г-экв., $S_{MF_n}^0$, $S_{M_2Sn}^0$ — стандартная энтропия образования фторида и сульфида, соответственно в кал/г-экв.град., S_M^0 — стандартная энтропия металла, кал/г-экв.град.

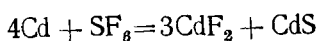
Легко можно показать, что в стандартных условиях $\Delta G_{II}^0 < \Delta G_I^0 < \Delta G_{III}^0$, однако при более высоких температурах это соотношение может измениться. Решая неравенство $\Delta G_I^0 - \Delta G_{II}^0 < 0$ относительно T , получаем, что при $T \gg \frac{12450 - \Delta H_{M_2Sn}}{S_M^0 - S_{M_2Sn}^0 + 34,9}$ (I) $\Delta G_I^0 < \Delta G_{II}^0 < \Delta G_{III}^0$, т. е. при $T' < T$ наиболее

термодинамически выгодной является реакция (II), сопровождающаяся образованием сульфида и фторида металла, а при $T'' > T$ — реакция (I) — с образованием только фторида исследуемого металла.

Проверка термодинамических расчетов для систем «металл — SF₆» получила подтверждение при подробном экспериментальном изучении условий и характера взаимодействия гексафторида серы с цинком и кадмием⁶².

Оба металла реагируют с SF₆ после перехода их в жидкое состояние. Рентгенофазовым анализом установлено, что реакции Zn(Cd) + SF₆ сопровождаются образованием фторидов и сульфидов указанных металлов.

Разделение продуктов реакции Cd + SF₆ было осуществлено в воде в связи с различной растворимостью CdS и CdF₂. Химическим анализом установлено, что растворенная фаза имеет состав CdF₂, а донная фаза — CdS. Мольное отношение фаз близко к CdF₂:CdS=3:1, что позволяет записать процесс в виде:

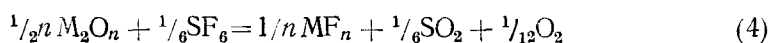
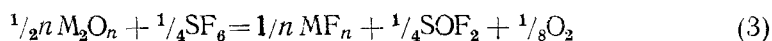
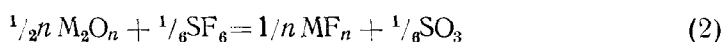
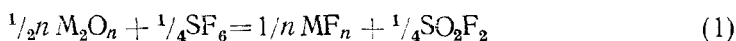


Как и в случае кадмия, реакция $\text{Zn} + \text{SF}_6$ также сопровождается образованием фторида и сульфида цинка, причем мольное отношение компонентов ($\text{ZnF}_2 : \text{ZnS}$) равно 3:1. Как отмечалось выше, при повышении температуры для металлов термодинамически выгодной становится реакция (1). Используя неравенство (1), можно показать, что такая температура для кадмия лежит выше 650° и для цинка — выше 750° . Действительно, фторирование кадмия при этой температуре приводит к образованию только CdF_2 ; в случае цинка реакция также сопровождается увеличением мольной доли фторида, вплоть до получения чистого ZnF_2 .

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные отнюдь не подтверждают высокой химической инертности гексафторида серы, а наоборот, показывают, что уже при умеренном нагревании SF_6 является активным фторирующим агентом, способным «поставлять» свой фтор для участия в реакциях фторирования, как элементов, так и их соединений. Однако, в случае окислов, реакция проходит при более высоких температурах (табл. 6).

Единственным твердофазным продуктом является бинарный фторид соответствующего металла.

Термодинамический анализ (условия стандартные) реакций взаимодействия гексафторида серы с металлами, в случае, если процесс описывается одной из нижеприведенных реакций:



показывает, что уже при 550° все процессы, (за исключением процесса, описываемого реакцией 5) термодинамически возможны. Масс-спектрометрическое изучение состава газовой фазы показало⁶³, что продуктом реакции является двуокись серы и фтористый сульфур. Отсутствие трехокиси серы легко объяснить, с одной стороны, ее диссоциацией при данных температурных условиях и, с другой стороны, — возможностью ее взаимодействия с SF_6 . Не исключена вероятность и того, что образующиеся оксифториды серы сами могут выступать в качестве фторирующих агентов. Последнее принципиально важно с точки зрения максимального использования фтора, содержащегося в исходном гексафториде серы. Отметим также, что проведенные термодинамические расчеты полностью соответствуют и тем экспериментальным данным, которые показали отсутствие в газовых продуктах реакции окситетрафторида серы, так как для реакции (5) ΔG_{290}° во всем интервале температур имеет положительную величину.

В настоящее время рядом авторов^{222–225} предприняты попытки установить в случае однотипных реакций количественную взаимосвязь между термодинамическими и кинетическими характеристиками процесса. Так, при изучении реакций «окисел (IVA группа) + хлор» отмечается существование приблизительно линейной зависимости между изобарным потенциалом реакции (ΔG°) и температурой начала взаимодействия (T_n), определенной методом ДТА. Если допустить, что такие корреляции, в случае однотипных реакций (см. реакции 1–4), могут иметь место, то T_n для любой из вышеприведенных реакций будет определять-

ся, в основном, разностью $\Delta H_{MF_n}^0 - \Delta H_{M_2O_n}^0$ ккал/г-экв, уменьшаясь с ростом убыли этой величины. Следует отметить, что для однотипных реакций, скорости которых не сильно отличаются друг от друга, T_n может служить качественной оценкой реакционной способности того или иного компонента.

На основании вышесказанного предположения можно было бы ожидать, что T_n будет снижаться (а реакционная способность SF_6 будет увеличиваться) в вертикальных рядах для окислов IA группы: $Li_2O > Na_2O > > Cs_2O > K_2O = Rb_2O$, поскольку $\Delta H_{MF_n}^0 - \Delta H_{M_2O_n}^0$; для $Rb_2O = K_2O > Cs_2O > Na_2O > Li_2O$; для окислов IIA группы, ккал/г-экв: $BeO > MgO > CaO > SrO > BaO$, поскольку $\Delta H_{MF_n}^0 - \Delta H_{M_2O_n}^0$; для $BaO > SrO > CaO > MgO > BeO$; для окислов IIIA группы: $Al_2O_3 > In_2O_3 > Ga_2O_3 > Tl_2O_3$, поскольку $\Delta H_{MF_n}^0 - \Delta H_{M_2O}^0$ для $Tl_2O_3 > Ga_2O_3 > In_2O_3 > Al_2O_3$.

Как видно из табл. 6, такое соответствие в самом деле наблюдается для окислов IIA (MgO , CaO , SrO , BaO) и IIIA (Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3) групп, несмотря на то, что T_n для In_2O_3 (610°) и Ga_2O_3 (680°) определялась методом дифференциально-термогравиметрического анализа.

Аналогично щелочноземельным металлам, но еще более энергично реагируют с SF_6 все окислы редкоземельных элементов в температурном интервале $450-700^\circ$ (табл. 6). Остановливаясь на данных для окислов La_2O_3 , Nd_2O_3 и Pr_6O_{11} отметим, что они, как показали результаты химического и рентгенографического анализов, вступают во взаимодействие с гексафторидом серы, образуя при этом трифториды соответствующих металлов.

Следует отметить, что SF_6 оказался весьма энергичным фторагентом при нагревании не только при синтезе бинарных, но и комплексных фторидов. Это нами показано на примере исследования процесса взаимодействия гексафторида серы с окислами щелочноземельных элементов в присутствии фторида щелочного металла⁶⁴. Известно, что комплексные соединения для щелочноземельных металлов типа $M'MF_3$ в случае твердофазного синтеза образуются лишь при достаточно высоких температурах порядка выше 1000° ^{226, 227}, что, конечно, создает определенные трудности как при синтезе, так и при последующей очистке вещества. В случае же фторирования смеси «окись щелочноземельного металла + фторид щелочного металла» определенных стехиометрических соотношений, соответствующие комплексные соединения образуются при более низких температурах. Так, например, $KMgF_3$ был получен в этих условиях при 660° , в то время как твердофазный синтез требует применения температур выше 1000° . В аналогичных условиях осуществлены также синтезы следующих фторкомплексов щелочноземельных металлов: K_2MgF_4 , $CsMgF_3$, $CsGaF_3$, $CsSrF_3$, $BaLiF_3$. Температура начала взаимодействия $SF_6 + MO + MF$, как установлено методом ДТА, во всех случаях не превышает 500° . В этих же условиях и вплоть до 900° смесь $MF_2 + MF$ не претерпевает каких-либо изменений, связанных с образованием комплексных фторидов. Последние могут быть получены в системе $MF_2 - MF$ только при температурах не ниже $1100-1200^\circ$ ^{226, 227}.

Таким образом, рассмотренные выше результаты показывают, что гексафторид серы является весьма активным фторирующим агентом и может быть с успехом применен при синтезе безводных бинарных и комплексных фторидов.

* * *

Можно полагать, что дальнейшие успехи, связанные с гексафторидом серы — одним из наиболее широко используемых гексафторидов, будут

достигнуты при изучении, в первую очередь, его химических свойств, поскольку уровень исследований физических и физико-химических свойств в достаточной мере отвечает требованиям, выдвигаемым практикой.

В этом отношении наиболее интересных и практически важных результатов можно ожидать при изучении реакций, в которых SF_6 выступает в качестве фторирующего агента. Практический интерес к подобным реакциям обусловлен высоким содержанием фтора в гексафториде серы (78%), инертностью и нетоксичностью его в обычных условиях, а также возможность его активации процесса различными приемами, начиная от действия электромагнитного излучения, и кончая обычным нагревом. Полученные авторами настоящего обзора данные по синтезу как простых, так и комплексных неорганических фторидов с участием гексафторида серы, дают основание рассматривать SF_6 как новый и весьма перспективный фторирующий агент, возможности которого раскрыты далеко не полностью. Вполне очевидно, что потребности как научных исследований, так и промышленности, связаны с широким использованием все новых и новых фторирующих агентов. Традиционный фтор, галогенные соединения фтора, фтористый водород в ряде случаев успешно могут быть заменены фторидами благородных газов ^{228, 229}, фторгалогенами ²³⁰ и гидрофторидами ^{230–233} щелочных металлов, фторидами азота ²³⁴ и фосфора ²³⁵, высшими фторидами некоторых металлов ²³⁶. Это далеко не исчерпывающее перечисление возможных и перспективных фторирующих агентов, несомненно, с полным основанием можно дополнить гексафторидом серы, чему подтверждение — успехи в области химии этого соединения.

Весьма интересным с точки зрения синтеза новых фторсодержащих соединений являются реакции SF_6 с различными газообразными соединениями, инициируемые лазерным излучением.

Изучение растворимости гексафторида серы в воде и других растворителях весьма плодотворно в отношении дальнейших исследований природы неэлектролитов и небезинтересно в отношении перспектив синтеза различных производных гексафторида серы в неводных средах.

Следует отметить, что хотя способ получения гексафторида серы из элементов относительно прост, он требует применения дорогостоящего фтора, а в связи с высокой агрессивностью последнего — и соответствующей аппаратуры. Наметившиеся успехи последних лет позволяют, тем не менее, надеяться на внедрение методов синтеза гексафторида серы без непосредственного использования фтора, например, электролизом серусодержащих соединений в среде жидкого фтористого водорода.

Развитие исследований в области химии этого соединения неминуемо повлечет за собой необходимость развития аналитической химии SF_6 и в этом направлении, видимо, наиболее перспективными станут методы газовой или газо-жидкостной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Weistock, Chem. Engin. News, 42, 86 (1964).
2. Н. П. Галкин, Ю. Н. Туманов, Усп. химии, 40, 276 (1971).
3. А. А. Опаловский, И. И. Тычинская, З. М. Кузнецова, П. П. Самойлов, Галогениды молибдена, «Наука», Новосибирск, 1972.
4. А. А. Опаловский, Материалы II Всес. симпозиума по химии неорганических фторидов, Москва, 1970, стр. 7.
5. Н. С. Николаев, С. Л. Пласов, Ю. Н. Буслаев, А. А. Опаловский, Изв. СО АН СССР, 1960, № 10, 47.
6. Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев, А. А. Опаловский, Ж. неорг. химии, 8, 1731 (1958).
7. Н. С. Николаев, А. А. Опаловский, Там же, 4, 1174 (1959).

8. N. Bartlett, Proc. Chem. Soc., 1962, 218.
9. J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. A. Rige, Chem. Rev., 65, 199 (1965).
10. T. A. O'Donnel, D. F. Stewart, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 309 (1962).
11. T. A. O'Donnel, D. F. Stewart, P. Wilson, Inorg. Chem., 5, 1438 (1966).
12. H. Moissan, P. Lebeau, C. r., 130, 865 (1900).
13. O. Ruff, F. Eisner, Ber., 38, 742 (1905).
14. E. B. R. Prideaux, J. Chem. Soc., 89, 320 (1906).
15. O. Ruff, F. Eisner, Ber., 40, 2926 (1907).
16. O. Ruff, A. Heinzelman, Там же, 42, 495 (1909).
17. O. Ruff, F. W. Tschirch, Там же, 46, 929 (1913).
18. O. Ruff, J. Fisher, Ztschr. Electrochem., 33, 560 (1927).
19. O. Ruff, W. Kwasnik, E. Ascher, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 209, 113 (1962).
20. Дж. Кац, Е. Рабинович, Химия урана, ИЛ, М., 1954, стр. 285.
21. И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьянычев, А. А. Опаловский, Усп. химии, 30, 1490 (1961).
22. Ю. Д. Шишков, А. А. Опаловский, Там же, 29, 760 (1960).
23. Г. Сибгор, Дж. Кац, Химия актинидных элементов, Атомиздат, М., 1960, стр. 174.
24. Химия и технология фтористых соединений урана, под общ. ред. Н. П. Галкина, Госатомиздат, М., 1961.
25. G. Nickless, Inorganic Sulphur Chemistry, EPC, Amsterdam — London — New York, 1968, стр. 419.
26. М. Х. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических соединений, «Химия», М., 1968.
27. B. Cohen, R. D. Peacock, Adv. Fluorine Chem., London, Butter-Worths, 1970, стр. 348.
28. R. Campbell, P. L. Robinson, J. Chem. Soc., 1956, 3454.
29. Дж. Саймонс, Фтор и его соединения, ИЛ, М., 1956, т. 1, стр. 81.
30. G. H. Cady, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 2, 105 (1960).
31. M. A. Artur, Bull. Soc. France Electriciens, 3, 514 (1962).
32. T. C. Peng, P. M. Doane, Amer. Inst. aeronautics, astronautics, 8, 2082 (1970).
33. K. E. Starner, Там же, 7, 2357 (1969).
34. L. E. Kilham, R. R. Ursch, J. F. Ahearn, Electr. Manufact., 64, 88 (1959).
35. P. Plank, Kältetechnik, 8, 302 (1956).
36. И. Н. Перельштейн, Термодинамические свойства шестифтористой серы, Госторгиздат, 1961.
37. В. А. Елема, В сб. Теплофизические свойства жидкости и газов при высоких температурах и плазмы, Труды Всес. конф. по теплофизическим свойствам вещества при высоких температурах, Новосибирск, 25—30 июля 1966, М., 1969, стр. 373, (Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Сов. Мин. СССР).
38. R. Plank, Australian Refrig air conditioning and heating, 12, 39 (1959).
39. K. P. Murphy, R. F. Stahe, Пат. ФРГ 1953765 (1970), С. А., 73, 5444 (1970).
40. B. E. Sattzman, A. J. Coleman, C. A. Clemons, Analyt. Chem., 38, 753 (1966).
41. P. G. Simonds, G. R. Shoemke, J. E. Lovelock, H. C. Lord, Там же, 44, 860 (1972).
42. H. F. Hawkins, K. R. Kurjis, B. M. Lewis, H. G. Ostlund, J. Appl. Meteorology, 11, 221 (1972).
43. A. Turk, S. M. Edmonds, H. L. Mark, G. F. Collins, Environ Sciand Technol., 2, 44 (1968).
44. J. W. Fruchling, J. D. Hawawalt, New Technol., 1969, 159.
45. G. Shemm, Giesserei, Dusseldorf, 58, 558 (1971).
46. D. H. Buckley, R. L. Johnson, Ind. Engng Chem., 51, 699 (1959).
47. R. J. Jensen, W. W. Rice, Chem. Phys. Letters, 7, 627 (1970).
48. F. Voignier, H. Brunet, M. Mabru, C. r. (B), 273, 972 (1971).
49. W. G. Swalbach, S. J. Schwartz, H. Rahn, H. C. Hodge, Amer. Rev. Tuberc. 76, 1063 (1961).
50. H. L. Roberts, Quart. Rev., 15, 30 (1961).
51. G. Kaiser, M. Laser, E. Merz, Bull. chim. soc. France, 1967, 67.
52. M. Laser, E. Merz, Nukleonik, 11, 57 (1968).
53. M. Laser, E. Merz, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 349 (1969).
54. H. M. Manasevit, F. L. Morritz, J. Electrochem. Soc., 114, 204 (1967).
55. P. Rai-Chouchuru, Там же, 118, 266 (1971).
56. E. Cook, B. Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 955 (1969).
57. R. S. Pauliucanis, Агл. пат. 1159209 (1966); С. А., 71, 83184 (1969).
58. R. S. Pauliucanis, Пат. США 3325318 (1962); РЖХим, 1969, ЗП284П.
59. S. F. De Nagel, M. T. Tsou, Пат. США 3508394 (1968); С. А., 73, 57643у (1970).
60. А. А. Опаловский, Е. У. Лобков, Б. Г. Эренбург, Ю. В. Захарьев, В. Г. Шингарев, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 8, 1877 (1972).
61. А. А. Опаловский, Е. У. Лобков, J. Fluorine Chem., 2, 349 (1972/73).
62. А. А. Опаловский, Е. У. Лобков, В. Г. Шингарев, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1974, вып. 6, 83.

63. А. А. Опаловский, Е. У. Лобков, В. И. Любимов, Ю. В. Захарьев, В. Н. Гранкин, В. Н. Митькин, Ж. неорг. химии (в печати).
64. А. А. Опаловский, Е. У. Лобков, Ю. В. Захарьев, Л. К. Каменёк, Там же (в печати).
65. А. А. Опаловский, Е. У. Лобков, Ю. В. Захарьев, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1974, вып. 6, 166.
66. А. А. Опаловский, Е. У. Лобков, Ю. В. Захарьев, IX Научная конференция ИНХ СО АН СССР, 1972, 34.
67. А. А. Опаловский, Е. У. Лобков, Ю. В. Захарьев, Материалы III Всес. симпозиума по химии неорганич. фторидов, Одесса, 1972, стр. 119.
68. D. M. Yost, Inorganic Synthesis, Mc-Graw-Hill Book Co, 1, 121 (1939).
69. W. C. Schumb, Ind. Engng Chem., 39, 421 (1947).
70. W. C. Schumb, Inorg. Synthesis, Mc-Graw-Hill Book Co., 3, 119 (1950).
71. A. J. Edwards, Chem. weckbl., 52, 617 (1956).
72. J. F. Gall, Канад. пат. 523763 (1956); РЖХим., 1958, 18516П.
73. J. Schweinichen, Франц. пат. 1380259 (1964); РЖХим., 1966, 5Л134П.
74. T. Trupiano, C. Sperandio, Итал. пат. 790319 (1967); С. А., 70, 39406 (1969).
75. H. Leszczynska, H. Lichtensztejn, A. Jaskolska, W. Cieslewski, M. Kaczonек, B. Piatkowski, Przem. Chem., 47, 342 (1968).
76. Вредные вещества в промышленности, под ред. Н. В. Лазарева, ч. II, Госхимиздат, 1954.
77. P. Sartori, Angew. Chem., 75, 417 (1963).
78. L. Heinrich, Ztschr. anorg. allg. Chem., 346, 44 (1966).
79. Ukihasi Hiroshi, Oda Yoshio, Suhara Manabu, Японск. пат. 2033109 (1969); С. А., 74, 70993с (1971).
80. Nakamura Sutarо, Sato Shiro, Omote Yuichi, Японск. пат. 7032525 (1966); С. А., 74, 60260 (1971).
81. E. L. Muetterties, Франц. пат. 1152190 (1955); Bull. Offic. de la Propriete Industr., 19, IX, 1957 г., 77, кл. XIV — Arts Chim.
82. E. L. Muetterties, Англ. пат. 805860 (1958); С. А., 53, 10685 (1959).
83. E. L. Muetterties, Пат. США, 2883267 (1959); РЖХим., 1960, 70164П.
84. G. C. Demitras, A. G. Mac Diarmid, Inorg. Chem., 3, 1198 (1964).
85. J. Neudorffer, Апп. Chim., 8, 501 (1953).
86. Ф. М. Панопорт, А. А. Ильинская, Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, М., 1963, стр. 161.
87. R. H. Gampbell, B. J. Grudzinowicz, Analyt. Chem., 33, 842 (1961).
88. N. L. Gregory, Natura, 196, 4850 (1962).
89. J. Lisy, P. R. Newton, Analyt. Chem., 35, 90 (1963).
90. A. Engelbrecht, E. Nachbaur, E. Mayer, J. Chromatogr., 15, 228 (1964).
91. L. O. Brockway, L. Pauling, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 19, 68 (1933).
92. H. Braune, S. Knoke, Ztschr. Phys. Chem., 21B, 297 (1933).
93. D. M. Yost, C. C. Steffens, S. T. Gross, J. Chem. Phys., 2, 311 (1934).
94. C. W. Gullikson, J. R. Nielsen, A. T. Stair, J. Molec. Spectr., 1, 151 (1957).
95. R. T. Lagemann, E. A. Jones, J. Chem. Phys., 19, 534 (1951).
96. H. Claassen, G. L. Goodman, J. H. Holloway, H. Selig, Там же, 53, 341 (1970).
97. D. Edelson, K. B. McAffe, Там же, 19, 1311 (1951).
98. J. Gaunt, Trans. Faraday Soc., 49, 1122 (1953).
99. B. Weinstock, G. Goodman, Adv. Chem. Phys., 9, 169 (1965).
100. В. Д. Климов, Е. А. Лобиков, Оптика и спектроск., 30, 488 (1971).
101. H. Brunet, M. Perez, J. Molec. Spectr., 29, 472 (1969).
102. A. Eucken, H. Ahrens, Ztschr. physik. Chem., B26, 297 (1934).
103. D. A. Dows, G. H. Wieder, Spectrochim. Acta, 18, 1567 (1962).
104. H. F. Shurvell, H. J. Bernstein, J. Molec. Spectr., 30, 53 (1969).
105. A. de Lattre, J. Chem. Phys., 20, 520 (1952).
106. J. W. Cooper, Phys. Rev. Letters, 13, 762 (1964).
107. А. П. Лукирский, Т. М. Зимкина, Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 324 (1963).
108. В. И. Нефедов, Ж. структ. химии, 11, 293 (1970).
109. F. A. Gianturco, C. A. Coulson, Molec. Phys., 14, 223 (1968).
110. В. М. Бергенев, Авторефер. кандид. диссерт., Ин-т. неорг. химии СО АН СССР, Новосибирск, 1970.
111. Е. А. Розенберг, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 11, 323 (1970).
112. R. E. La Villa, J. Chem. Phys., 57, 899 (1972).
113. D. C. Frost, C. A. McDowell, J. S. Sandhu, D. A. Vroom, Там же, 46, 2008 (1967).
114. V. H. Diebler, J. A. Walker, Там же, 44, 4405 (1966).
115. A. I. Carswell, G. G. Clouthier, Phys. Fluids, 7, 602 (1964).
116. P. W. Harland, J. C. J. Thynne, J. Phys. Chem., 75, 3517 (1971).
117. D. Rapp, D. D. Brigilla, J. Chem. Phys., 43, 1480 (1965).
118. F. C. Fehsenfeld, Там же, 53, 2000 (1970).
119. K. G. Mothes, R. N. Schindler, Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 75, 938 (1971).
120. R. K. Assundi, J. D. Craggs, Proc. Phys. Soc., 83, 611 (1964).

121. *H. C. Бучельникова*, ЖЭТФ, 35, 1119 (1958).
122. *R. N. Compton, L. G. Christophorou, G. S. Hurst, R. W. Reinhardt*, J. Chem. Phys., 45, 4634 (1966).
123. *W. H. Hickam, R. E. Fox*, Там же, 21, 119 (1953).
124. *D. Edelson, J. E. Griffiths, K. B. McAfee*, Там же, 37, 917 (1962).
125. *J. Kay, F. H. Page*, Trans. Faraday Soc., 60, 1042 (1964).
126. *S. S. Christy, G. Mamantov*, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 5, 309 (1970).
127. *J. D. Craggs*, Intern. Congr. on the Phenomena of Ionization in Gases, 3-rd, Venice, 1957, стр. 203.
128. *V. H. Diebler, F. L. Moher*, J. Res. Nat. Bur. Std., 40, 25 (1948).
129. *E. L. Muettterties, W. D. Phillips*, J. Am. Chem. Soc., 81, 1084 (1959).
130. *W. R. Hackleman, P. S. Hubburd*, J. Chem. Phys., 29, 2688 (1963).
131. *R. J. Gillespie, J. W. Quail*, Там же, 39, 2555 (1963).
132. *S. Mohanty, H. J. Bernstein*, Там же, 53, 461 (1970).
133. *S. Mohanty, H. J. Bernstein*, Chem. Phys. Letters, 4, 575 (1970).
134. *M. B. Dunn, C. A. McDowell*, Там же, 13, 268 (1972).
135. *О. П. Ревокатов, С. В. Парфенов*, Письма в ЖЭТФ, 4, 409 (1966).
136. *W. Klemm, P. Henkel*, Ztschr. anorg. allg. Chem., 207, 73 (1932).
137. *R. H. Wentorf*, J. Chem. Phys., 24, 607 (1956).
138. *C. E. McCormac, W. G. Schneider*, Canad. J. Chem., 29, 699 (1951).
139. *J. Otto, W. Thomas*, Ztschr. Phys. Chem. N. F., 23, 84 (1960).
140. *A. Eucken, E. Schröder*, Ztschr. Phys. Chem., B41, 307 (1938).
141. *D. M. Yost, W. H. Claassen*, J. Am. Chem. Soc., 55, 885 (1933).
142. *P. Henkel, W. Klemm*, Ztschr. anorg. allg. Chem., 222, 65 (1935).
143. *W. C. Schumb, E. L. Gamble*, J. Am. Chem. Soc., 52, 4302 (1930).
144. *H. C. Miller, L. S. Verdellly, J. F. Gall*, Ind. Engng. Chem., 43, 1126 (1951).
145. *T. G. Pearson, P. L. Robinson*, J. Chem. Soc., 1933, 1427.
146. *D. Atack, W. G. Schneider*, J. Phys. Colloid Chem., 55, 532 (1951).
147. *A. H. Spong*, Chem. a. Ind., 1934, 312.
148. *G. A. Earwicker, E. J. P. Fear*, Там же, 1954, 903.
149. *J. E. S. Venart*, J. Sci. Instrum., 41, 727 (1964).
150. *J. Lis, P. O. Kellard*, Brit. J. Appl. Phys., 16, 1099 (1965).
151. *A. F. Frankis*, J. Chem. Engng. Data, 3, 534 (1960).
152. *R. M. Fuoss*, J. Am. Chem. Soc., 60, 1633 (1938).
153. *R. Linke*, Ztschr. physik Chem., B48, 193 (1941).
154. *C. K. N. Patel, R. E. Slusher*, Phys. Rev. Letters, 19, 1019 (1967).
155. *J. J. Glass, J. G. Hall*, J. Chem. Phys., 27, 1123 (1957).
156. *R. Plank*, Kältetechnik, 10, 30 (1958).
157. *С. А. Улыбин, Е. П. Жердев*, ДАН, 191, 572 (1970).
158. *Л. А. Макаревич, Е. С. Соколова*, Письма в ЖЭТФ, 4, 409 (1966).
159. *H. P. Clegg, J. S. Rowlinson, J. R. Sutton*, Trans. Faraday Soc., 51, 1327 (1955).
160. *W. H. Mears, E. Rosental, J. V. Slinka*, J. Phys. Chem., 73, 2254 (1969).
161. *D. M. Yost, H. Russel*, Systematic Inorg. Chem. fifth and sixth group nonmetallik elements, Prentice-Hall, N. Y., 1944, 297.
162. *W. C. Schumb*, Ind. Engng. Chem., 39, 421 (1947).
163. *B. Genot*, J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol., 68, 111 (1971).
164. *R. A. Dowe, K. W. Miller, E. B. Smith*, Nature, 204, 789 (1964).
165. *R. A. Dowe, K. W. Miller, E. B. Smith*, Там же, 206, 574 (1965).
166. *E. B. Smith*, Proc. 3-rd Internat. Conf. Underwater Physiology, Williams and Wilkins Baltimore, 1966.
167. *E. T. Chang, N. A. Gokcen, T. M. Poston*, J. Chem. Engng. Data, 16, 404 (1971).
168. *J. H. Hildebrand, R. L. Scott*, Regular Solution, Prentice-Hall, Inc., N. Y., 1962.
169. *R. L. Scott*, J. Phys. Chem., 62, 136 (1958).
170. *D. D. Eley*, Trans. Faraday Soc., 35, 1281 (1939).
171. *H. L. Friedman*, J. Am. Chem. Soc., 74, 3294 (1954).
172. *J. T. Ashton, R. A. Dame, K. W. Miller, E. B. Smith, B. J. Sticking*, J. Chem. Soc., 1968, 1973.
173. *R. J. Gillespie, D. A. Humphreus*, Там же, 1970, 2311.
174. *G. Archer, J. H. Hildebrand*, J. Phys. Soc., 67, 1830 (1963).
175. *J. Kobatake, J. H. Hildebrand*, Там же, 65, 331 (1961).
176. *H. Hiraoka, J. H. Hildebrand*, Там же, 68, 213 (1964).
177. *J. M. Barclay, J. A. V. Butler*, Trans. Faraday Soc., 34, 1445 (1938).
178. *H. S. Frank, M. E. Evans*, J. Phys. Chem., 13, 507 (1945).
179. *E. F. G. Herington*, J. Am. Chem. Soc., 73, 5883 (1951).
180. *H. C. Miller, L. S. Verdellly, J. F. Gall*, Ind. Engng. Chem., 43, 1126 (1951).
181. *L. D. Sortland, D. B. Robinson*, Canad. J. Chem. Engng, 42, 38 (1964).
182. *А. Р. Дуанин*, ЖРФХО, 46, 1310 (1914).
183. *W. Baker, A. J. Floyd, J. F. W. McOmie, G. Pope, A. S. Weaving, J. H. Wild*, J. Chem. Soc., 7, 2013 (1956).

184. L. Mandelkorn, N. N. Goldberg, R. E. Hoff, J. Am. Chem. Soc., 82, 3297 (1960).
185. P. Gross, Bull. Chem. Thermod., 3, 14 (1960).
186. P. A. G. O'Hare, G. L. Settle, W. N. Hubbard, Trans. Faraday Soc., 62, 558 (1966).
187. K. K. Kelley, E. G. King, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, XIV Entropies of the Elements and Inorganic Compounds. (Bull. 592, U. S. Bur. Mines. Washington, D. C. 1961).
188. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко, Изд. АН СССР, М., 1962.
189. E. Morsy, Tawfic. Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 68, 277 (1964).
190. Н. П. Галкин, Ю. Н. Туманов, Ю. П. Бутылкин, Термодинамические свойства неорганических фторидов, Атомиздат, М., 1972.
191. G. Nagarajan, D. C. Brinkley, Naturforsch., 26a, 1658 (1971).
192. H. Motschman, Ztschr. Phys., 191, 11 (1966).
193. W. Frie, Там же, 201, 269 (1967).
194. P. Swabrick, Brit. J. Appl. Phys., 18, 419 (1967).
195. В. А. Белов, А. М. Семенов, Теплофиз. выс. температур, 9, 186 (1971).
196. N. V. Sidgwick, The Chemical Elements in their Compounds, Oxford University Press, London, 1950, стр. 1034.
197. J. H. Canterford, T. A. O'Donnel, Inorg. Chem., 5, 1442 (1966).
198. D. Edelson, C. A. Bieling, G. T. Kohman, Ind. Engng. Chem., 45, 2094 (1953).
199. B. M. Hickam, D. Berg, J. Chem. Phys., 29, 517 (1958).
200. M. S. Bhalla, J. D. Craggs, Proc. Phys. Soc., 80, 151 (1962).
201. Б. М. Хиккам, Д. Берг, В сб. Успехи химии масс-спектрометрии, под ред. Д. Уолдрена, ИЛ, М., 1963.
202. H. J. Emeleus, B. Tittle, J. Chem. Soc., 1963, 1644.
203. R. L. Johnson, B. Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 955 (1969).
204. R. L. Johnson, B. Siegel, Там же, 31, 2391 (1969).
205. B. Siegel, P. Breisacher, Там же, 31, 675 (1969).
206. B. Siegel, P. Breisacher, Там же, 32, 1469 (1970).
207. J. G. Dillard, T. C. Rhyne, J. Am. Chem. Soc., 91, 6521 (1969).
208. T. C. Ryne, J. G. Dillard, Inorg. Chem., 10, 730 (1971).
209. T. C. Ryne, J. G. Dillard, Int. J. Mass Spectrom. a. Ion. Phys., 7, 371 (1971).
210. F. C. Fehsenfeld, J. Chem. Phys., 54, 438 (1971).
211. R. N. Compton, L. G. Christophorou, G. S. Hurst, R. W. Reinhardt, Там же, 45, 4634 (1966).
212. K. D. Asmus, J. H. Fendler, Там же, 72, 4285 (1968).
213. G. R. Johnson, J. W. Warman, Trans. Faraday Soc., 61, 1709 (1965).
214. J. W. Warman, K. D. Asmus, P. H. Schuler, J. Am. Chem. Soc., 1968, 25.
215. G. R. A. Johnson, M. Simic, J. Phys. Chem., 71, 2775 (1967).
216. K. D. Asmus, W. Gruenbein, J. H. Fendler, J. Am. Chem. Soc., 92, 2625 (1970).
217. D. W. Huylon, T. W. Woodman, Trans. Faraday Soc., 67, 2989 (1971).
218. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, ДАН, 198 1043 (1971).
219. А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, см. ⁶⁷, стр. 173.
220. H. C. Cowen, F. Riding, E. Warhurst, J. Chem. Soc., 1953, 4168.
221. J. R. Case, F. Numan, Nature, 193, 473 (1962).
222. Е. В. Маркулис, Г. И. Чуфаров, ЖФХ, 45, 1261 (1971).
223. В. А. Киреев, Там же, 34, 945 (1960).
224. В. А. Киреев, Там же, 35, 1393 (1961).
225. Я. И. Ивашенцев, В. И. Иванцова, Там же, 45, 1343 (1971).
226. Б. В. Безносиков, Н. В. Безносикова, Кристаллография, 13, 188 (1968).
227. B. M. Wanklyn, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 481 (1967).
228. Сб. Соединения благородных газов, Г. Хаймен (ред.), перев. с англ., под ред. М. Ф. Пушленкова, Атомиздат, М., 1965.
229. А. А. Опаловский, А. С. Назаров, А. В. Николаев, Тезисы доклада на V междунар. симпозиуме по химии фтора, Москва, 1969, стр. 58.
230. А. А. Опаловский, Усп. химии, 36, 1673 (1967).
231. А. А. Опаловский, Г. Д. Федотова, Гидрофториды, «Наука», Новосибирск, 1973.
232. А. А. Опаловский, Г. Д. Федотова, Усп. химии, 39, 2097 (1970).
233. А. А. Opalovsky, J. E. Fedorov, T. D. Fedotova, J. of Thermal Analysis, 5, 475 (1973).
234. O. Glemser, J. Wegener, R. Mews, Chem. Ber., 100, 2474 (1967).
235. Сб. Усп. химии фтора, Стэйси, Тэнлоу, Шарп (ред.), перев. с англ. под ред. А. П. Сергеева, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 424—471.
236. Синтезы неорганических соединений, У. Джолли, перев. с англ. под ред. И. В. Тананаева, «Мир», М., II, 1967, стр. 338.