

УДК 546.9'161

ФТОРИДЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Джалавян А. Б., Раков Э. Г., Дудин А. С.

Рассмотрены свойства простых фторидов, оксифторидов и диоксигенильных соединений платиновых металлов. Сформулированы важнейшие пути применения и направления исследований в области фторидов платиновых металлов.

Библиография — 185 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1676
II. Простые фториды	1677
III. Оксифториды	1689
IV. Диоксигенильные соединения	1692
V. Заключение	1693

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время платиновые металлы находят широкое применение в химической технологии, главным образом в качестве катализаторов риформинга нефти, а также в электротехнике, ювелирном деле, лабораторной практике. Использование платиновых металлов в качестве легирующих добавок позволяет значительно улучшить механические свойства и повысить коррозионную устойчивость сплавов по сравнению с чистыми металлами.

Области применения непосредственно фторидов платиновых металлов определяются их физико-химическими свойствами. Развитие фторидной металлургии расширяет возможности применения летучих фторидов платиновых металлов в одной из наиболее перспективных областей — получении покрытий, порошков, сплавов или изделий восстановлением летучих фторидов водородом. Уже описано, например, получение иридиевых покрытий путем восстановления IrF_6 водородом [1, 2]. Совместное восстановление фторидов может быть использовано для легирования платиновыми металлами тугоплавких металлов. Перспективным является использование фторидов платиновых металлов при регенерации отработанных катализаторов нефтехимических производств [3].

Все большие количества платиновых металлов накапливаются в облученном ядерном горючем, которое в перспективе может быть переработано с помощью возгонки фторидов. По оценкам авторов [4], когда выгорают 3%, из 1 т ядерного горючего образуется 500 г Rh и 1500 г Pd. В 2000 году количество палладия, производимого в реакторах АЭС, составит около 250 т и будет близко к потребностям в этом металле. Количество получаемых при ядерном делении родия и рутения превзойдут ожидаемые потребности. Здесь необходимо решить задачу удаления радиоактивного изотопа ^{103}Ru [5], а в дальнейшем и проблему выделения других платиновых металлов.

Электронная конфигурация атомов $\text{Ru}(4d^75s^1)$, $\text{Rh}(4d^85s^1)$, $\text{Pd}(4d^{10})$, $\text{Os}(5d^66s^2)$, $\text{Ir}(5d^76s^2)$, $\text{Pt}(5d^96s^1)$ определяет многообразие их фторидных соединений, в которых степень окисления металла изменяется от +2 до +8. Для простых фторидов платиновых металлов характерны координационные числа от 2 до 7.

Таким образом, уже сейчас фториды платиновых металлов представляют значительный интерес как с точки зрения технологии, так и химии.

Необходимо отметить, что обзоры по свойствам фторидов платиновых металлов [6, 7] основаны на публикациях 15—20-летней давности

и, несомненно, нуждаются в дополнениях и уточнениях. В последующие годы появился ряд книг и обзоров, рассматривающих в числе прочих и фториды платиновых металлов [8—12], но они в основном посвящены свойствам фторидов отдельных платиновых металлов, например, рутения [9, 12], иридия [10] и осмия [11]. Данные по свойствам фторидов приведены в ряде справочных изданий [13—16], но даже наиболее полное из них [16] включает оригинальные публикации лишь до 1973 г.

Задачей настоящего обзора явилась систематизация методов синтеза, обобщение материала по физико-химическим свойствам фторидов платиновых металлов, определение важнейших направлений исследований в этой области.

II. ПРОСТЫЕ ФТОРИДЫ

1. Высшие фториды

Из всех платиновых металлов гептафторид известен лишь для осмия. Высший фторид, OsF_7 , был получен обработкой порошка осмия фтором при 573—683 К и давлении 350—400 атм в бомбе из никеля [17]. Гептафторид осмия представляет собой бледно-желтый чрезвычайно гигроскопичный порошок, который частично выделяет фтор уже при температурах выше 173 К, а при продолжительном стоянии при комнатной температуре разлагается количественно на OsF_6 и фтор. Гептафторид осмия охарактеризован масс-спектрометрически, по магнитной восприимчивости, методами ЭПР- и ИК-спектроскопии при 93 К. Частоты колебаний в ИК-спектре твердого OsF_7 составляют 715, 550, 483, 366, 336 и 282 см^{-1} . На основании анализа ИК-спектра предполагается, что молекула OsF_7 имеет симметрию D_{3h} [17]. Из сравнения энтальпий образования фторидов элементов от Hf до Re оценены энтальпии образования газообразных OsF_7 и гипотетического OsF_8 , равные соответственно —1140 и —980 кДж/моль [18].

Сообщение об образовании RuF_8 [19] при фторировании рутения и его диоксида также не подтвердилось. При исследовании гидролиза фторидов рутения и фторирования гидроксидов рутения было отмечено [20] образование летучего вещества, в ИК-спектре которого фиксировались полосы при 389 и 1030 см^{-1} , ошибочно отнесенные ранее [19] к октафториду рутения. Это вещество представляет собой аддукт состава $\text{RuO}_4 \cdot (\text{HF})_{10}$, испаряющийся при температурах выше 273 К и давлении HF больше 150 мм рт. ст. [20].

Наиболее полно из простых фторидов платиновых металлов охарактеризованы их гексафториды, среди которых лишь гексафторид палладия выделен недавно [21] и почти не изучен. Общим методом получения гексафторидов рутения [22], родия [23], осмия [24], иридия [25] является действие фтора, разбавленного азотом, на нагретые до 550—700 К порошки металлов, с последующим быстрым охлаждением продуктов реакции. Гексафторид платины получают аналогичным путем, но в более жестких условиях, нагревая электрическим током платиновую нить в токе фтора до 1150—1300 К [26, 27]. Был также предложен синтез PtF_6 действием на губчатую платину фтора под давлением 15 атм при температуре 470 К и мольном отношении $\text{Pt}:\text{F}_2=1:15$, что позволяет достигать выхода 75% [28].

Разработана и успешно используется методика получения гексафторидов платиновых металлов в растворах в KrF_2 , в безводном HF или BrF_5 [29]. При растворении металлов, оксидов или низших фторидов в KrF_2 получены комплексные соединения состава $\text{KrF}_2 \cdot \text{MF}_5$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Ru}, \text{Rh}$) и $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{MF}_5$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Ru}$), незначительное нагревание которых приводит к интенсивному разложению с количественным образованием гексафторидов соответствующих металлов. Обладая высокой фторирующей способностью и свойствами донора ионов фторида, дифторид криптона способствует стабилизации высших степеней окисления элементов.

Эффективным для синтеза термически неустойчивых гексафторидов платиновых металлов оказалось применение атомарного фтора [30], ко-

торый вступает в химические реакции с энергией активации, близкой к нулю. Именно взаимодействием атомарного фтора с порошком палладия при комнатной температуре был получен PdF_6 [21]. Фторирование платиновых металлов атомарным фтором при низких температурах (менее 370 К) протекает с высокой скоростью. Выход гексафторидов понижается в соответствии с их термической устойчивостью в ряду $\text{OsF}_6 > \text{IrF}_6 > \text{PtF}_6 > \text{RuF}_6 > \text{RhF}_6$ и зависит, кроме того, от состава исходного вещества. Лимитирующей стадией фторирования платиновых металлов атомарным фтором является превращение пентафторидов в гексафториды. При фторировании атомарным фтором оксидов осмия и иридия также образуются гексафториды этих металлов.

Изучение кинетики взаимодействия компактных Ir и Pt с атомарным фтором в интервале 1000—1450 К для иридия, 600—1430 К для платины, при парциальном давлении атомарного фтора 0,005—0,06 мм рт. ст. показало [31], что образующиеся на поверхности металлов конденсированные пленки низших фторидов иридия и платины не замедляют процесса фторирования. Фторирование порошкообразного осмия молекулярным фтором [32] протекает в две стадии и удовлетворительно описывается уравнением сокращающейся сферы. Энергия активации для первой стадии составляет $55,5 \pm 2,1$ кДж/моль, для второй — $17,4 \pm 5,4$ кДж/моль. Порядок реакции 0,5, поэтому предполагается, что лимитирующей стадией фторирования осмия является диссоциативная адсорбция фтора на поверхности металла. Кинетика фторирования порошкообразного рутения молекулярным фтором [33] в интервале температур 543—583 К при парциальном давлении фтора 22,5—60 мм рт. ст. отличается от кинетики фторирования осмия. Этот процесс одностадийен, энергия активации составляет $79,5 \pm 7,1$ кДж/моль, порядок реакции по фтору равен единице. Скорость фторирования рутения возрастает, если предварительно порошок металла отжечь в водороде.

Основные физические свойства гексафторидов платиновых металлов приведены в табл. 1. Температуры (T) кипения, энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) плавления, испарения, фазового перехода и сублимации гексафторидов получены из зависимостей давления пара от температуры.

Показано наличие линейных корреляций энтальпий плавления и испарения гексафторидов W, Re, Os, Ir и Pt с температурами их плавления и кипения соответственно [37, 38]. Исходя из корреляции энтальпии плавления с температурой плавления, можно сделать вывод о том, что приведенное в табл. 1 значение энтальпии плавления OsF_6 ($7,4$ кДж/моль) завышено примерно на $2,7$ кДж/моль. Видимо, завышенной является и величина энтропии плавления OsF_6 . Из корреляции логарифмов энтальпий образования газообразных гексафторидов W, Re, Os и Pt, взятых по абсолютной величине, с частотой валентного колебания ν_1 , нами [37] оценена энтальпия образования газообразного IrF_6 при 298,15 К, которая составляет приблизительно -850 кДж/моль.

Гексафториды кристаллизуются в объемно-центрированной кубической решетке при комнатной температуре и в ромбической — при низких температурах [34]. Для низкотемпературной модификации характерен структурный тип YF_3 , пространственная группа $\text{R}\bar{3}\text{m}$, число формульных единиц в элементарной ячейке Z равно четырем. Высокотемпературная (298 К) модификация изоструктурна кубической фазе MoF_6 , $Z=2$. Параметры решеток и значения плотности для обеих фаз каждого гексафторида приведены в табл. 2.

Давление насыщенного пара над RuF_6 при 273,2, 277,8, 281,8, 284,2, 287,6 и 290,8 К соответственно равно 23, 32, 40, 46, 56 и 67 мм рт. ст. [22], над RhF_6 при 273; 278, 284, 289 и 293 К соответственно — 15, 19, 29, 40, 49,5 мм рт. ст. [23]. Давление пара (p , мм рт. ст.) описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{для } \text{OsF}_6 \text{ [35]} \lg p &= 10,290 - 2284/T \quad (233,15 \leq T \leq 272,75 \text{ К}) \\ \lg p &= 8,726 - 1857,7/T \quad (272,75 \leq T \leq 307,15 \text{ К}) \\ \lg p &= 7,470 - 1472,8/T \quad (307,15 \leq T \leq 320,65 \text{ К}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\text{для IrF}_6 \text{ [35]} \lg p = 10,000 - 2245,7/T \quad (223,15 \leq T \leq 273,55 \text{ K}) \\
&\lg p = 8,618 - 1867,5/T \quad (273,55 \leq T \leq 317,15 \text{ K}) \\
&\lg p = 7,952 - 1656,5/T \quad (317,15 \leq T \leq 327,15 \text{ K}) \\
&\text{для PtF}_6 \text{ [27]} \lg p = 27,7758 - 3147,6/T - 6,09 \lg T \\
&\quad (250,2 \leq T \leq 276,15 \text{ K}) \\
&\lg p = 20,6280 - 2528,7/T - 4,080 \lg T \\
&\quad (276,15 \leq T \leq 334,45 \text{ K}) \\
&\lg p = 89,1496 - 5685,8/T - 27,485 \lg T \\
&\quad (334,45 \leq T \leq 354,9 \text{ K})
\end{aligned}$$

Экспериментальному изучению колебательных спектров гексафторидов платиновых металлов посвящено большое число исследований [23, 39—42]. Все гексафториды платиновых металлов имеют конфигурацию правильного октаэдра (симметрия O_h). Для RuF_6 и OsF_6 частоты ν_2 и ν_4 аномально низки, что обусловлено динамическим эффектом Яна — Теллера [39—41]. Невозможные значения этих частот рассчитаны впервые в работе [43] с помощью интерполяции по зависимости частот колебаний от числа несвязанных электронов гексафторидов.

В этой и более поздних работах [44—47] проведен анализ и систематизация данных ИК- и КР-спектроскопии гексафторидов платиновых металлов.

Рассчитанные частоты колебаний в ИК- и КР-спектрах гексафторидов платиновых металлов [43] и межатомные расстояния (r_{M-F}), определенные по правилу Беджера [48, 54], приведены в табл. 3. Расчет силовых постоянных и среднеквадратичных амплитуд колебаний связей $M-F$ проведен в работах [48, 50—55].

Исследование спектров ЯМР ^{19}F гексафторидов осмия, иридия и платины [56, 57] показало, что в низкотемпературной ромбической фазе имеет место тетрагональное искажение октаэдров гексафторидов, а химические сдвиги аксиальных и экваториальных атомов F в PtF_6 являются, видимо, наибольшими для всех известных фторидных соединений.

Сродство к электрону, как об этом можно судить по термохимическим данным [58, 59], растет в ряду $WF_6 < ReF_6 < OsF_6 < IrF_6 < PtF_6$ и для PtF_6 превышает 653 кДж/моль (6,8 эВ), причем разность между двумя соседними членами примерно постоянна и равна 84 кДж/моль (0,9 эВ). На основании исследований спектров комплексов с переносом заряда между IrF_6 и жидким ксеноном в ближней ИК-области [60] оценена величина сродства к электрону IrF_6 , которая равна 548,1 кДж/моль (5,7 эВ) и близка к значению, полученному в работах [58, 59]. Сродство к электрону PtF_6 при 0 К, вычисленное по эффузионным измерениям, лежит между 5,14 и 7,9 эВ [36]. Теоретическому изучению физических свойств и связей в молекулах гексафторидов осмия, иридия и платины посвящены исследования [61—63], причем в работе [63] были критически пересмотрены предыдущие измерения сродства к электрону и проведены новые измерения этой величины. Расчетные величины сродства к электрону и потенциалы ионизации OsF_6 , IrF_6 и PtF_6 приведены в табл. 4 и 5. Значения потенциалов ионизации OsF_6 [62], близки к данным, полученным ранее из фотоэлектронных спектров [64].

Несмотря на то, что гексафториды платиновых металлов часто объединяют в одно целое, имеются существенные различия в их химических свойствах [66]. Гексафториды всех платиновых металлов, кроме Os и Ir , термически неустойчивы и уже при комнатной температуре начинают разлагаться с отщеплением фтора [22, 23, 67, 68], причем скорость разложения PdF_6 в этих условиях значительно превышает таковую для остальных гексафторидов и составляет 30% в ч [21]. Тенденция гексафторидов к разложению возрастает с увеличением атомного номера в каждом ряду, причем устойчивость уменьшается быстрее во втором ряду, чем в третьем [6, 69].

Со стеклом пирекс RuF_6 и RhF_6 реагируют уже при комнатной температуре, реакция идет медленнее с кварцем [22, 23]; OsF_6 при нагревании с пирексом дает предположительно OsO_3F и OsO_2F_2 [70]; IrF_6

Свойство	RuF ₆ [22, 34]	RhF ₆ [23, 34]	OsF ₆ [18, 24, 34, 35]	IrF ₆ [25, 34, 35]	PtF ₆ [27]
Цвет *	темно-коричневый	черный	желтый	светло-желтый	темно-красный
T _{пл} , К	327	343	305,2 306,55	317,25	334,45
T _{кип} , К	—	346,65	320,65	326,75	342
T _{ф.п.} , К	275,65	250,2	272,75	271,95 273,55	276,45
ΔH° образования в газообразном состоянии при 298,15 К, кДж/моль	—	—	—1080 ** [18]	—850 ** [37]	—600 *** [36]
ΔH° _{пл} , кДж/моль	—	—	7,4 ****	5,0	4,5
ΔH° _{исп} , кДж/моль	—	—	28,1	30,9	29,5
ΔH° _{ф.п.} , кДж/моль	—	—	8,2	7,1	9,0
ΔH° _{субл} , кДж/моль:					
выше точки ф. п.	38,5	41,0	35,5	35,9	38,9
ниже точки ф. п.	—	—	43,7	43,0	47,9
ΔS° _{пл} , Дж/моль·К	—	—	23,9 ****	15,6	13,4
ΔS° _{исп} , Дж/моль·К	—	121	87,9	94,6	86,2
ΔS° _{ф.п.} , Дж/моль·К	—	—	30,1	26,0	32,6

* Цвет PdF₆ по данным [21] — темно-красный. ** Эти данные получены путем оценки. *** При 915 К.
**** Данные, вероятно, завышены.

ТАБЛИЦА 2

Структурные характеристики и плотность кристаллов гексафторидов платиновых металлов [34]

Вещество	Расчетная плотность кристалла, кг/м³		Параметры решетки, Å	
	кубическая фаза	ромбическая фаза	кубическая фаза	ромбическая фаза
RuF ₆	3130	3500	6,11±0,01	a 9,44 b 8,59 c 4,98
RhF ₆	3130	3620	6,13±0,02	a 9,40 b 8,54 c 4,96
OsF ₆	4130	4770	6,25±0,02	a 9,59 b 8,75 c 5,04
IrF ₆	4200	4820	6,23±0,02	a 9,58 b 8,73 c 5,04
PtF ₆	4280	4900	6,21±0,02	a 9,55 b 8,71 c 5,03

ТАБЛИЦА 3

Рассчитанные молекулярные постоянные гексафторидов платиновых металлов [43]

Вещество	Частоты колебаний в спектрах MF ₆ , см⁻¹						r _{M—F} , Å
	ν ₁ (a _{1g})	ν ₂ (e _g)	ν ₃ (f _{1u})	ν ₄ (f _{1u})	ν ₅ (f _{2g})	ν ₆ (f _{2u})	
RuF ₆	675	624	735	275	283	186	1,8775
RhF ₆	634	595	724	283	269	192	1,8738
PdF ₆	590	525	711*	280	258	191	1,87
OsF ₆	730,7	668	720	268	276	205	1,831
							(1,831±0,008 **)
IrF ₆	701,7	645	719	276	267	206	1,833
							(1,830±0,008 **)
PtF ₆	656,4	601	705	273	242	211	1,829

* Эта полоса обнаружена в ИК-спектре PdF₆ [21].

** Определены методом газовой электронографии [49].

ТАБЛИЦА 4

Сродство к электрону MF_6 , эВ

М	Модель I [62]	Модель II [62]	По данным [63]
Os	6,17	5,97	7,19 *
Ir	6,96	6,86	8,24 *
Pt	7,59	8,55	9,3

* Величины рассчитаны в предположении постоянства инкремента на единицу увеличения атомного номера [65].

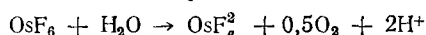
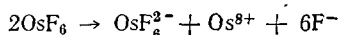
ТАБЛИЦА 5

Потенциалы ионизации MF_6 , эВ

Конфигурация	OsF_6		IrF_6 [62]	PtF_6 [62]
	[62]	[64]		
$2t_{2g}$	12,93	14,1	13,72	15,28
$1t_{1g}$	15,48	14,8	15,40	16,18
$3t_{1u}$	15,80	15,5	15,75	16,45
$1t_{2u}$	15,99	16,5	15,88	16,65
$2t_{1u}$	16,39	16,9	16,40	17,09
$2a_{1g}$	17,16	18,7	17,21	17,68
$1t_{2g}$	18,55	20,40	18,85	20,16
$2e_g$	20,17	19,6	20,40	21,53

при температурах до 420 К не действует на пирекс [25], а при 620 К количественно восстанавливается измельченным стеклом до пентафторида иридия [68]; PtF_6 при контакте с пирексом или кварцем также медленно разлагается [26].

Гексафториды платиновых металлов легко гидролизуются даже следами влаги, диспропорционируя или восстанавливаясь с образованием различных продуктов. Для RuF_6 это главным образом $RuO_2 \cdot nH_2O$ [22]; при гидролизе PdF_6 также образуется гидратированный диоксид $PdO_2 \cdot nH_2O$ с выделением кислорода и озона [21]. Гидролиз OsF_6 протекает по уравнениям [24]:



При гидролизе IrF_6 образуется $IrO_2 \cdot nH_2O$ и выделяется озон [25]; в случае навесок PtF_6 менее 200 мг образуется желтый раствор H_2PtF_6 ($PtF_6 + H_2O \rightarrow H_2PtF_6 + 0,5O_2$), а при количествах более 1 г — черный осадок [27].

Изучение гидролиза растворов гексафторидов платиновых металлов во фтористом водороде точно отмеренными количествами H_2O показало [71], что в случае OsF_6 образуется окситетрафторид $OsOF_4$, в случае RuF_6 , IrF_6 и PtF_6 — оксониевые соли $H_3O^+MF_6^-$ для PtF_6 при избытке H_2O — $(H_3O^+)_2PtF_6^{2-}$. При гидролизе RhF_6 образуется неустойчивый продукт, который охарактеризовать не удалось. Различие в результатах гидролиза OsF_6 и гексафторидов рутения, иридия или платины может быть объяснено с точки зрения более высокого сродства последних к электрону [71].

При взаимодействии гексафторидов платиновых металлов с NO и NOF в большинстве случаев образуются ионные соединения состава $NO^+MF_6^-$ [58, 72]. При избытке NOF с RhF_6 и PtF_6 образуются соли $(NO)_2RhF_6$ и $(NO)_2PtF_6$ [72]. Гексафторид платины с NO_2F и N_2O_4 при медленном нагревании от 77 до 298 К дает соответственно NO_2PtF_6 и $N_2O_4PtF_6$ [73].

Исследование поведения гексафторидов осмия, иридия, рутения и родия в окислительно-восстановительных реакциях показало, что OsF_6 и

IrF_6 бурно реагируют с PF_3 с большим выделением тепла, образуя смеси металлов, низших фторидов и летучего PF_5 [74, 75]. В безводном HF при низких температурах выделены соответственно $\text{Os}(\text{PF}_3)_2\text{F}_4$ и IrF_4 , а для рутения — полимерное соединение $[\text{Ru}(\text{PF}_3)_4]_n$. Гексафториды OsF_6 , IrF_6 и RuF_6 в безводном HF окисляют AsF_3 до AsF_5 , давая аддукты, причем Os восстанавливается до пятивалентного состояния, а Ir и Ru — до четырехвалентного. В отличие от OsF_6 , который не взаимодействует с SbF_3 , гексафториды иридия и рутения окисляют его при комнатной температуре до SbF_5 , превращаясь при этом предположительно в соответствующие пентафториды. Гексафторид рутения окисляет BiF_3 до BiF_5 (чего не происходит с OsF_6 и IrF_6) и окисляет ClF_3 до ClF_5 , давая смесь $\text{ClF}_3 \cdot \text{RuF}_5$ и $\text{ClF}_5 \cdot \text{RuF}_5$ [75]. Гексафториды осмия, иридия и рутения реагируют с CS_2 образуя CF_4 и SF_4 , с водородом или соответствующим металлом в безводном HF дают пентафториды, а при нагревании до 370 К восстанавливаются водородом в присутствии безводного HF и до металлов [75]. Кроме того, известно, что RuF_6 реагирует с ксеноном [76]; с B_2O_3 гексафториды рутения и иридия дают соответствующие пентафториды, а OsF_6 — окситетрафторид OsOF_4 [77].

Те немногие химические реакции, о которых сообщается для RhF_6 , не позволяют отличить его от RuF_6 по окислительной способности; однако, поскольку гексафторид родия термически менее устойчив, чем RuF_6 [6], можно ожидать, что он будет и более сильным окислителем. Суммируя все рассмотренные выше реакции, авторы работы [75] расположили гексафториды в порядке уменьшения окислительной способности в ряд: $\text{RhF}_6 > \text{RuF}_6 > \text{IrF}_6 > \text{OsF}_6$. Такая тенденция, объясняемая на основании термодинамических данных и рассмотрения физических свойств [6, 65, 69, 78, 79], подтверждена данными других исследований [74—77]. Окислительная способность увеличивается и в подгруппах переходных металлов: $\text{RuF}_6 > \text{OsF}_6$, $\text{RhF}_6 > \text{IrF}_6$ (RhF_6 окисляет Xe [76], а IrF_6 — нет). Недавно полученный PdF_6 является также очень сильным окислителем, видимо, более сильным, чем PtF_6 и RhF_6 . Гексафторид палладия быстро восстанавливается на металлических поверхностях, окисляет кислород и ксенон [21].

Гексафторид платины занимает особое место, так как именно с его помощью впервые было синтезировано ионное соединение $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$ [80, 81]. Бартлетт, обратив внимание на близость потенциалов ионизации ксенона и кислорода, реакцией PtF_6 и Xe получил желтое твердое вещество ионного характера $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$, чем по существу открыл химию благородных газов [82]. Гексафторид платины реагирует с KrF_2 при 273 К, давая $\text{KrF}^+\text{PtF}_6^-$, спектры КР которого подтверждают ионное строение [83]. Плутоний, PuF_3 или PuF_4 , при обработке PtF_6 при температуре ниже комнатной превращаются в PuF_6 [84], ClF_3 — в ClF_5 [85], BrF_3 — в BrF_5 , а Np — в NpF_6 [27]. Исследование твердого продукта реакции PtF_6 с XeOF_4 методами ИК- и ЯМР-спектроскопии показало [86], что эта реакция сопровождается образованием XeF_5^+ , а кислород вытесняемый из XeOF_4 , превращается в O_2^+ .

Взаимодействием OsF_6 с избытком BCl_3 при температуре ниже комнатной был впервые получен OsCl_5 [87]. Реакция OsF_6 с жидким Br_2 приводит к образованию твердого $\text{Br}_2^+\text{OsF}_6^-$, а при растворении OsF_6 в жидком Cl_2 при 195 К получен голубой раствор, из которого при охлаждении выделяется твердое зеленое вещество неизвестного состава [88].

Гексафториды платиновых металлов растворимы в безводном HF ; для OsF_6 при 298 К растворимость составляет 0,97 моля в 1000 г фтористого водорода [89].

Исследование гомогенной рекомбинации атомов фтора на молекулах OsF_6 и IrF_6 при 293 К методом ЭПР показало, что скорость рекомбинации на этих гексафторидах не отличается от скорости рекомбинации атомов фтора на молекуле WF_6 ; это объясняется, по-видимому, незначительным изменением радиуса молекул MF_6 при $\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}, \text{W}$ [90].

Значительный интерес проявляется в последнее время к взаимодействию летучих фторидов с графитом. Так, обработкой пиролитического

графита гексафторидами осмия и иридия получены соединения $C_8^+OsF_6^-$ и $C_8^+IrF_6^-$, внедрение в графит PtF_6 приводит к образованию $C_{12}^{2+}PtF_6^{2-}$ [91]. Электропроводность продуктов внедрения OsF_6 и IrF_6 вдоль базовой плоскости графита максимальна для состава приблизительно $C_{24}MF_6$, при этом она выше на порядок, чем для исходного материала; дальнейшее внедрение ведет к значительному уменьшению электропроводности (C_8MF_6 сравним по электропроводности с исходным графитом). Такое поведение отличается от систем графит — AsF_5 , в которых наблюдается устойчивое увеличение проводимости вдоль базовой плоскости графита с ростом содержания AsF_5 . Продукты внедрения PtF_6 в графит слабо электропроводны [91].

Рассмотрение структурных данных и физико-химических свойств гексафторидов платиновых металлов показывает, что они в значительной степени подобны гексафторидам таких металлов, как молибден, технеций, вольфрам и рений. Все они кристаллизуются при комнатной температуре в кубической сингонии, а при охлаждении — в ромбической, имея сходные параметры решеток. Близки по значению их энтальпии плавления и испарения, (которые для MoF_6 составляют соответственно 4,3 и 28,0, для TcF_6 4,5 и 30, для WF_6 4,1 и 25,9, для ReF_6 4,5 и 28,3 кДж/моль) [16]. Все упомянутые гексафториды имеют конфигурацию правильного октаэдра и примерно одинаковые межатомные расстояния (от 1,82 Å в MoF_6 до 1,877 Å в RuF_6).

Основным отличием гексафторидов платиновых металлов от аналогичных соединений молибдена, технеция, вольфрама и рения является более высокая реакционная способность первых. Это проявляется и в термической неустойчивости гексафторидов платиновых металлов, и в более глубоком протекании гидролиза (гексафториды платиновых металлов, реагируя с водой, дают окислы $M(IV)$, а MoF_6 и WF_6 образуют соответственно MoO_3 и WO_3). Гексафториды платиновых металлов являются также более сильными окислителями по сравнению с MoF_6 , TcF_6 , WF_6 и ReF_6 , причем RuF_6 , RhF_6 , PtF_6 и PdF_6 окисляют даже Xe, а гексафториды платины и палладия — еще и кислород.

2. Пентафториды

Методы получения пентафторидов в значительной степени специфичны для каждого платинового металла. Чистый пентафторид рутения впервые был получен разложением в вакууме при 390 К соединения $RuBrF_5$, образующегося взаимодействием металлического рутения с BrF_3 при комнатной температуре [92]. Пентафторид рутения синтезирован прямым фторированием порошка рутения смесью F_2 и N_2 при 550—570 К [93], смесью HF и F_2 , разбавленной N_2 [94], фтором при 470 К и давлении 4—5 атм в никелевой бомбе [95].

Пентафториды рутения, осмия и иридия получены взаимодействием раствора XeF_2 в безводном HF с $RuCl_3$ или RuO_3 , металлическими Os и Ir [96].

Пентафторид родия образуется в смеси в RhF_6 и RhF_3 при сжигании родиевой проволоки во фторе, а чистый RhF_5 — при давлении фтора 6 атм и температуре 670 К [97].

При взаимодействии $W(CO)_6$ с избытком OsF_6 при 273 К образуется смесь OsF_5 , OsF_4 и Os , которая может быть разделена перегонкой в вакууме (OsF_5 перегоняется при 390 К) [67]. Пентафторид осмия получали восстановлением OsF_6 раствором иода в IF_5 [67, 98] или вольфрамом при нагревании до слабо красного каления [99].

Восстановлением IrF_6 и OsF_6 водородом или порошком Si в безводном HF при 298 К получены IrF_5 и OsF_5 с выходом 100% [100—102]. Процесс ускоряется при наличии Pt сетки и УФ-излучении. Пентафторид иридия получен [68] нагреванием стехиометрической смеси элементов в бомбе из монель-металла; дно бомбы нагревали до 620—650 К, а желтые кристаллы IrF_5 конденсировали на крышке реактора.

Физические свойства пентафторидов платиновых металлов

Вещество	RuF_5 [94, 105]	RhF_5 [97]	OsF_5 [67, 106]	IrF_5 [68]	PtF_5 [103, 107–109]
Цвет	Изумрудно-зеленый	Темно-красный	Зеленовато-голубой	Желтый	Темно-красный
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	358	368,65	343	378	353
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	500 *, 503	—	499 *, 506	—	573–578
$\Delta H_{\text{обр}}^\circ, \text{кДж/моль}$	$-892,9 \pm 1,5^{**}$	—	—	—	-545^{***}
$\Delta H_{\text{исп}}^\circ, \text{кДж/моль}$	56,5	—	59,4	—	—
$\Delta S_{\text{исп}}^\circ, \text{Дж (моль} \cdot \text{K)}$	113,0	—	119,1	—	—
Магнитный момент при комнатной температуре $\mu, \text{МБ}$	3,6	2,93	2,06	1,3	2,05

* Определена экстраполяцией из зависимости давления пара от температуры.

** Для кристаллического RuF_5 при 298,15 К.

*** При 915 К [36].

ТАБЛИЦА 7

Структурные характеристики и плотность кристаллов пентафторидов платиновых металлов

Вещество	RuF_5 [98]	RhF_5 [97]	OsF_5 [98]	IrF_5 [98]
Параметры решетки, Å	a 5,42 *	a 5,48 **	a 5,53	a 5,43
угол F—M—F, град	b 10,01, c 12,47 β 99,82	b 9,85, c 12,28, β 99,2	b 9,91, c 12,59, β 99,5	b 9,98, c 12,27, β 99,87
Вычисленная плотность кристалла, кг/м^3	3920	4018	5570	5815

* Уточнение работы [110].

** По данным [111], параметры решетки RhF_5 : a 5,5173; b 9,9177; c 12,3376 Å; β 100,42°; плотность кристалла 3950 г/м^3 .

Фторированием губчатой платины или PtCl_2 фтором при 620 К получен PtF_5 , который легко отделяется от более летучего O_2PtF_5 перегонкой в вакууме при 370 К [80, 103]. Фторирование может проводиться под давлением [104].

Основные физические свойства пентафторидов платиновых металлов приведены в табл. 6.

Все пентафториды платиновых металлов кристаллизуются в моноклинной сингонии, структурный тип RuF_5 , пространственная группа $P2_1/c$, $Z=8$. Параметры решеток и плотность кристаллов пентафторидов платиновых металлов приведены в табл. 7.

Рентгеноструктурные исследования показали, что структурная единица пентафторидов платиновых металлов представляет собой тетрамер $(\text{MF}_5)_4$ с мостиковыми атомами F в *цис*-положении. Координация атома металла — искаженная октаэдрическая, каждый атом M окружен шестью атомами F, но два *цис*-атома F в MF группе связаны с другим атомом M. Среднее расстояние M—F для концевых и мостиковых атомов фтора составляет соответственно 1,81 и 2,01 Å, угол MFM 135° [95, 97, 98, 110, 111]. Анализ спектров ЯМР¹⁹F пентафторидов платиновых металлов в диапазоне температур 77–296 К подтвердил полимерный характер этих соединений [112].

Давление пара (p , мм рт. ст.) описывается уравнениями:

$$\text{для } \text{RuF}_5 [94] \lg p = 9,54 - 3329/T \quad (363,15 \leq T \leq 433,15 \text{ K}),$$

$$\text{для } \text{OsF}_5 [106] \lg p = 9,75 - 3429/T \quad (343,15 \leq T \leq 453,15 \text{ K}).$$

Изучение состава насыщенных паров пентафторидов платиновых металлов с помощью масс-спектрометрии показало [104, 113, 114], что при

температуре, близкой к комнатной, RuF_5 , RhF_5 и IrF_5 образуют димеры, тримеры и тетрамеры, а OsF_5 и PtF_5 — димеры и тримеры.

Частоты колебаний двух возможных структурных форм пентафторидов платиновых металлов, а также термодинамические функции в интервале температур 298—3200 К рассчитаны в работе [115]. ИК-спектр твердого RuF_5 , измеренный в области 400—1000 см^{-1} [116], характеризуется полосами при 525, 645, 670, 715, 750 см^{-1} .

Химические свойства пентафторидов платиновых металлов менее изучены. Пентафторид рутения длительное время может храниться в никелевых и кварцевых емкостях при комнатной температуре, но уже при 370 К начинает медленно взаимодействовать со стеклом пирекс. При растворении в воде RuF_5 моментально гидролизуется, образуя раствор коричневатого цвета и осадок $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; при этом в результате диспропорционирования частично выделяется также летучий RuO_4 [94]. Аналогично ведет себя и OsF_5 , давая при гидролизе $\text{OsO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и OsO_4 [67]. Пентафторид родия также энергично реагирует с H_2O , но продукты гидролиза установить не удалось [97]. При растворении PtF_5 в воде образуется PtO_2 (25% от всего количества Pt) и раствор, содержащий остальную платину в виде иона PtF_6^{2-} ; кроме того, выделяется O_2 [107].

При взаимодействии в проточной системе RuF_5 с CO при 470 К образуется нелетучее твердое вещество состава $\text{Ru}(\text{CO})\text{F}_{3,5}$ [117]. Пентафторид иридия при 530—550 К с CO дает продукт состава $\text{Ir}(\text{CO})_{2-3}\text{F}_2$ [118]. Реакциями расплавленных XeF_2 и пентафторидов осмия и рутения выделены окрашенные кристаллические аддукты состава $\text{XeF}_2 \cdot \text{OsF}_5$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{RuF}_5$ и $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{RuF}_5$ [119]. Аддукты $2\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ и $\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$), а также $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MF}_5$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Pt}$) получены взаимодействием соответствующих пентафторидов платиновых металлов с раствором XeF_2 в BrF_5 [120]. Пентафторид иридия образует аддукты $2\text{XeF}_6 \cdot \text{IrF}_5$ и $\text{XeF}_6 \cdot \text{IrF}_5$ [121]. Реакцией эквимольной смеси Xe и PtF_5 со фтором под давлением при температуре 450—490 К также получены кристаллы $\text{XeF}_5^+ \text{PtF}_6^-$ и $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+ \text{PtF}_6^-$ [109, 122]. Изучение кристаллической структуры перечисленных выше соединений [116, 119—123] подтверждает их ионный характер. Взаимодействие RuF_5 с KrF_2 в безводном HF также приводит к образованию относительно стабильных аддуктов, что подтверждено спектрами КР [124].

Пентафториды осмия [106] и платины [107] при нагревании подвергаются диспропорционированию по уравнению



Пентафторид платины проявляет свойства относительно сильной кислоты Льюиса: с NOF он образует NOPtF_6 [72] с BrF_3 — $2\text{BrF}_3 \cdot \text{PtF}_4$, с SeF_4 — $2\text{SeF}_4 \cdot \text{PtF}_4$, с IF_5 — $\text{IF}_5 \cdot \text{PtF}_5$ [107].

Сравнивая пентафториды платиновых металлов с другими известными пентафторидами редких металлов, можно отметить, что они наиболее близки по свойствам к пентафторидам молибдена, ниобия и тантала. Структурной единицей всех этих пентафторидов является тетрамер $(\text{MF}_5)_4$ с мостиковыми атомами фтора в *цис*-положении и октаэдрической координацией металла. Близки по величине средние расстояния $\text{M}-\text{F}_{\text{конц}}$ и $\text{M}-\text{F}_{\text{мостик}}$ в тетрамерах пентафторидов платиновых металлов и молибдена, ниобия или тантала, которые для последних составляют 1,77 и 2,06 Å. Эти соединения полимеризованы также в газообразном состоянии, а пентафториды платиновых металлов и в жидком. Температуры плавления и кипения MoF_5 , NbF_5 и TaF_5 (соответственно 340 и 487 К, 353,15 и 508 К, 370,1 и 502 К), энтальпии испарения (47,7, 51,0 и 54,3 кДж/моль) [16] близки к таковым для пентафторидов платиновых металлов.

3. Тетрафториды

Все платиновые металлы образуют тетрафториды. Песочно-желтый RuF_4 получают взаимодействием избытка RuF_5 с иодом в IF_5 [125] или восстановлением RuF_5 водородом в среде безводного HF [75]. Пурпур-

но-красный RhF_4 получают действием жидкого BrF_3 на RhBr_3 или RhCl_3 с последующим термическим разложением аддуктов [126]. Фторированием PdF_3 фтором под давлением 7 атм при температуре 570—620 К синтезирован красно-коричневый PdF_4 [127]. Желто-коричневый OsF_4 образуется в смеси с OsF_5 при взаимодействии OsF_5 с $\text{W}(\text{CO})_6$ и может быть отделен от более летучего OsF_5 перегонкой в вакууме [67]. Тетрафториды осмия и иридия получают восстановлением их пентафторидов водородом или порошком Si в безводном HF [100, 101]. Процесс ускоряется при наличии Pt сетки или под действием УФ-излучения.

Восстановлением IrF_6 с помощью нагреваемой электрическим током вольфрамовой или иридиевой спирали в реакторе из стекла пирекс с охлаждаемыми до 230 К стенками получен красно-коричневый IrF_4 [128]. В работе [74] IrF_4 синтезирован реакцией IrF_6 с PF_3 в безводном HF. Другие сообщения о синтезе IrF_4 [25, 129] опровергнуты в работе [68].

Действием избытка BrF_3 на PtCl_4 или PtBr_4 при комнатной температуре получен аддукт $(\text{BrF}_3)_2\text{PtF}_4$, при нагревании которого в вакууме до 450—470 К выделен светло-коричневый PtF_4 [126]. Однако при этом BrF_3 полностью не удаляется даже при нагревании до 570 К, а дальнейшее повышение температуры приводит к разложению PtF_4 . Для полного удаления BrF_3 была применена низкотемпературная обработка фтором [107]. В этой же работе описан способ получения PtF_4 нагреванием PtCl_2 до 470—520 К в токе HF, разбавленного азотом. Тетрафторид платины образуется при фторировании губчатой Pt и PtCl_2 фтором в кварцевой аппаратуре при температурах менее 470 К [103]. Чистый тетрафторид получен в результате выдерживания смеси $\text{PtF}_6 + \text{PtF}_x$ ($4 < x < 5$) при 470 К в течение нескольких часов с последующим удалением избытка фтора в вакууме [28].

Физические свойства тетрафторидов платиновых металлов практически еще не изучены. Известно, что RuF_4 до температуры 550 К не плавится [125]. Температура плавления OsF_4 по данным [67] составляет 403 К. Тетрафторид иридия при 450 К начинает возгоняться, а при 670 К — разлагается; масс-спектр IrF_4 показал, что в парах он не ассоциирован [128]. Термодинамическое исследование газообразного PtF_4 , образующегося в условиях напуска фтора в эффузионную камеру масс-спектрометра при 518—960 К, показало, что для реакции $\text{Pt}_{\text{тв}} + 2\text{F}_{2\text{г}} \rightleftharpoons \text{PtF}_{4\text{г}}$ при 793 К изменение энергии Гиббса равно -158 кДж/моль, энтальпия образования газообразного PtF_4 при 793 К -214 кДж/моль [130]. Аналогичным методом в интервале температур 860—980 К с помощью обменных реакций в системе $\text{MnF}_2\text{—MnF}_3\text{—Pt}$ определена энтальпия образования газообразного PtF_4 . При 298 К ΔH° (обр. $\text{PtF}_{4\text{г}}$) = -410 ± 40 кДж/моль, энергия диссоциации D° ($\text{PtF}_2\text{—F}_2$) = 330 ± 40 кДж/моль [131]. Магнитные моменты RuF_4 [125] и RhF_4 [132] при 291 К равны соответственно 3,04 МБ и 1,1 МБ; PdF_4 и PtF_4 диамагнитны [127, 107].

Рентгенографическое исследование PdF_4 , IrF_4 и PtF_4 [133] показало, что они кристаллизуются в моноклинной сингонии, $Z=8$, пространственная группа Fdd2 с параметрами решетки соответственно: a 9,35, b 9,25, c 5,84 Å, β 90,7°; a 9,61, b 9,28, c 5,71 Å; β 92,0°; a 9,64, b 9,25, c 5,67 Å, β 92,7°. Из более позднего и более точного нейтронографического исследования PdF_4 [134] сделан вывод о том, что PdF_4 кристаллизуется в ромбической сингонии ($Z=8$, пространственная группа Fdd2, параметры решетки a 9,339, b 9,240; c 5,828 Å) и изоструктурен IrF_4 , исследованному ранее рентгенографически [133, 135]. Атом Pd имеет октаэдрическую координацию, причем четыре атома F являются мостиковыми (расстояния Pd—F 1,91 и 2,00 Å), а два — концевыми, расположенными в *цис*-положении (расстояние Pd—F 1,94 Å). Величина мостикового угла PdFPd (134,0°) близка к идеальной величине 135°, требуемой при гексагональной плотнейшей упаковке октаэдров. Изучение спектров ЯМР ^{19}F тетрафторидов платины и палладия [136] подтвердило наличие у них октаэдрической координации с неравноцен-

ными атомами F. Кристаллическая структура RhF_4 исследована в работе [137]; параметры решетки: a 9,71, b 9,05, c 5,63 Å; $Z=8$. Согласно работе [133], RhF_4 не изоморфен PdF_4 , PtF_4 и IrF_4 , а RuF_4 отличается по структуре от всех перечисленных выше тетрафторидов. Расчетная плотность кристаллов PdF_4 и PtF_4 [16] соответственно равна 4790 и 7070 кг/м³, IrF_4 [133] — 7050 кг/м³.

Частоты колебаний тетрафторидов платиновых металлов, рассчитанные исходя из T_d -симметрии и расстояний M—F, равных таковым в гексафторидах, приведены в работе [115]. Экспериментально найденные частоты колебаний в ИК-спектрах OsF_4 и IrF_4 равны соответственно 719, 702, 660, 532 см⁻¹ и 691, 688, 545 см⁻¹ [101]. По данным [74], для ИК-спектра IrF_4 характерны полосы поглощения при 685, 660, 609, 558 и 460 см⁻¹.

Тетрафториды рутения [125], родия [126] и палладия [127] энергично взаимодействуют с водой, при этом образуются $RuO_2 \cdot nH_2O$ и $RhO_2 \cdot nH_2O$ (продукты гидролиза PdF_4 не установлены). Тетрафторид осмия растворяется в воде, образуя прозрачный желтый раствор [67], а PtF_4 медленно гидролизуетсся с образованием осадка PtO_2 и раствора, содержащего ион PtF_6^{2-} [107].

Тетрафторид родия окисляет HCl до Cl_2 ; с эфиром или CCl_4 при комнатной температуре не реагирует [126]. Нагреванием RhF_4 с избытком SeF_4 получен $(RhF_4)_2SeF_4$ [138]. При взаимодействии RhF_4 с CO образуется $Rh(CO)_3F_3$, а при действии CO под давлением на PtF_4 получено соединение $Pt(CO)_2F_8$ [139].

Тетрафторид платины восстанавливается до металла водородом при 370 K, с BrF_3 образует $(BrF_3)_2PtF_4$, с IF_5 не реагирует и не растворяется в нем. Испарением в вакууме раствора PtF_4 в SeF_4 выделен $(SeF_3)_2PtF_6$ [107]. Тетрафторид платины в ацетоне реагирует при 273 K с незначительным количеством H_2O , образуя $H_2Pt(OH)_4F_2$, а с CH_3OH в ацетоне образует взрывчатое при 360 K вещество $PtF_2(OCH_3)_2$ [140]. Жидкий XeF_2 при 410—420 K окисляет PtF_4 , давая $Xe_2F_3PtF_6$ [141]. С помощью ДТА в системе BrF_3 — PtF_4 обнаружены инкогруэнтно плавящиеся соединения $2BrF_3 \cdot PtF_4$ и $7BrF_3 \cdot PtF_4$ [142].

Тетрафторид палладия легко восстанавливается до PdF_2 и разлагается с образованием этого же соединения при нагревании в вакууме [127]. Соединения различного состава образуют PdF_4 с XeF_6 и XeF_2 [133, 141].

4. Трифториды

Коричневый RuF_3 получен восстановлением пентафторида рутения избытком иода при 420 K или серой при 470 K [143]. Красный RhF_3 , загрязненный металлическим родием, впервые был получен фторированием родия или $RhCl_3$ фтором при температуре темно-красного каления (менее 770 K) [144, 145]. Чистый RhF_3 синтезирован взаимодействием RhI_3 с фтором при 670—770 K [146]. Трифторид иридия (черного цвета) получен восстановлением IrF_6 металлическим иридием [146].

Физические характеристики трифторидов платиновых металлов не изучены. Рентгенографическое исследование RuF_3 , RhF_3 и IrF_3 [146] показало, что они кристаллизуются в ромбической сингонии, структурный тип VF_3 , пространственная группа $R\bar{3}c$, $Z=2$. Ромбической ячейке соответствует гексагональная псевдоячейка. Структурные характеристики и плотность кристаллов трифторидов платиновых металлов приведены в табл. 8.

Химические свойства трифторидов платиновых металлов почти не изучены. Известно, что RuF_3 гидролизуетсся в воде, но нерастворим в ней; нерастворим он и в разбавленных кислотах или щелочах [143]. При нагревании в токе фтора RuF_3 дает RuF_5 [147]. Трифторид родия негигроскопичен, нерастворим в воде, почти не поддается воздействию горячих концентрированных HCl, HNO_3 , HF (40%-ной) кислот, NaOH; при нагревании экзотермически восстанавливается действием H_2 , NH_3 , SO_2 , P, Si, Fe, Al, Na и Mg [144, 145].

Структурные характеристики и плотность кристаллов трифторидов платиновых металлов [146]

Трифторид	Параметры решетки, Å и угол F—M—F, град			Вычисленная плотность кристаллов, кг/м³
	бимолекулярная ромбоэдрическая ячейка	гексагональная ячейка, Z = 6	мономолекулярная ромбоэдрическая ячейка	
RuF ₃	a 5,408±0,001; α 54,67±0,01	a 4,967, c 13,756	a 3,672, α 85,13	5350 *
RhF ₃	a 5,330±0,001; α 54,42±0,01	a 4,874, c 13,579	a 3,611, α 84,89	5690 *
IrF ₃	a 5,418±0,002; α 54,13±0,03	a 4,940, c 13,819	a 3,666, α 84,72	8520

* Вычислены в работе [12].

Растворением PdBr₂ или PdI₂ в трифториде брома с последующим термическим разложением в вакууме образующегося аддукта PdF₃·BrF₃ [126] или фторированием металлического палладия и его галогенидов фтором [146] выделен трифторид палладия. Его магнитные свойства были объяснены при предположении, что это вещество не содержит Pd(III), а является Pd²⁺Pd⁴⁺F₆, эффективный магнитный момент которого (2,88 МБ) соответствует спиновому моменту d⁸-конфигурации Pd²⁺ [127].

Из измерений энтальпии реакции $\text{PdPdF}_{6\text{тп}} + 3\text{PF}_{3\text{г}} = 3\text{PF}_{5\text{г}} + 2\text{Pd}$ в калориметрической бомбе получено значение ΔH° (обр., PdPdF_{6тв}, 298,15 К) = -967,4±7,3 кДж/моль [148].

PdPdF₆ кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}c$, Z=2, параметры решетки: a 5,5234±0,0005 Å, α 53,925±0,005°. Вычисленная и измеренная плотность PdF₃ соответственно равны 5315 и 5060 кг/м³. Структура PdPdF₆ родственна структуре типа LiSbF₆ и содержит атомы Pd(II) и Pd(IV), октаэдрически окруженные атомами F (расстояние Pd(II)—F 2,17 Å, Pd(IV)—F 1,90 Å) [146, 149].

Исследование влияния высоких давлений (до 9·10⁴ атм) на свойства PdPdF₆ показало [150, 151], что с ростом давления наблюдается сильное увеличение электропроводности, связанное, вероятно, с электронным переходом Pd²⁺+Pd⁴⁺→Pd³⁺. При 410—420 К PdPdF₆ окисляется жидким XeF₂ до XePdF₆ [141].

Из изучения взаимодействия порошка Pt с фтором при различных температурах было установлено [152], что при 670—720 К образуется фторид Pt²⁺Pt⁴⁺F₆, который при 570—620 К присутствует в смеси с PtF₄. Желтый гигроскопичный порошок — PtPtF₆ при 460 К разлагается на элементы. Рентгенографически определены параметры ромбоэдрической решетки: a 5,56 Å, α 53,85°, пространственная группа $R\bar{3}$ плотность кристалла (вычисленная) 7977 кг/м³, структура типа LiSbF₆.

5. Дифториды

Известен и надежно охарактеризован лишь дифторид палладия. При нагревании BrF₃·PdF₃ с SeF₄ образуется (SeF₃)₂PdF₆, который при 430 К быстро разлагается до бледно-фиолетового PdF₂ [153, 154]. Его можно получить и непосредственным восстановлением PdPdF₆ кипящим SeF₄ [154]. Фторированием порошка Pd была получена смесь Pd и PdF₂, из которой при дальнейшей обработке фтором при 770—1020 К удалось выделить PdF₂ [155].

Дифторид палладия кристаллизуется в тетрагональной решетке типа рутила, пространственная группа $P4_2/mnm$, a 4,956, c 3,389 Å, Z=2 [153, 156], плотность кристалла (вычисленная) 5760 кг/м³ [16]. При давлении 6·10⁴ атм и 720 К в атмосфере аргона получена фиолетово-

коричневая кубическая модификация PdF_2 (пространственная группа $Ra3$, структура типа CdPdF_4 , a 5,32 Å), которая при нормальном давлении метастабильна [157]. Полученный PdF_2 по твердофазной реакции стехиометрической смеси PdPdF_6 и дисперсного Pd в эвакуированной Pd -трубке при 870 К при давлении до $9 \cdot 10^4$ атм испытывает полиморфный переход в фазу, изоструктурную флюориту [151, 158]. При этом резко (на пять порядков) увеличивается электропроводность.

Дифторид палладия быстро гидролизруется во влажном воздухе и экзотермически разлагается водой [153].

Показано, что ΔH° (обр. 198,15 К, PtF_{2r}) = -80 ± 42 кДж/моль, а энергия диссоциации D° ($\text{Pt}-\text{F}_2$) = 644 ± 42 кДж/моль [130, 131].

III. ОКСИФТОРИДЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Платиновые металлы могут образовывать разнообразные оксифториды (табл. 9), которые, однако, известны лишь для трех металлов — OsO_3F_2 , OsO_2F_3 , OsOF_5 , OsOF_4 , RuOF_4 , PtOF_3 . Гипотетический PtOF_4 [101] в действительности оказался O_2PtF_6 [80].

Оранжевый порошок OsO_3F_2 впервые получен взаимодействием Os со смесью F_2 и O_2 (2:1) [159]). В работе [70] OsO_3F_2 синтезирован нагреванием смеси F_2 с OsO_4 (2:1, 570 К, 50 ч). Температура плавления OsO_3F_2 443—446 К [79, 159]. Измерены магнитная восприимчивость и масс-спектры OsO_3F_2 [160]. Методами ИК- и КР-спектроскопии матрично изолированного OsO_3F_2 [161] определены основные частоты колебаний и проведено их отнесение: $\nu_1(A_1') = 946,5$, $\nu_2(E') = 928,5$, $\nu_3(A_2'') = 646$, $\nu_4(A_1') = 619$, $\nu_5(E'') = 348$, $\nu_6(E') = 316,5$, $\nu_7(A_2'') = 258$ и $\nu_8(E') = 206$ см^{-1} . Установлено, что OsO_3F_2 имеет симметрию D_{3h} . Вычислены силовые постоянные OsO_3F_2 в силовом поле Юри — Брэдли [162]. Значения термодинамических функций газообразного OsO_3F_2 в интервале температур 298—6000 К рассчитаны в приближении жесткий ротор-гармонический осциллятор [163]. Вычисленные при 298,15 К значения теплоемкости (C_p°) и S° равны соответственно 96,631 и 327,18 Дж/(моль · К).

Из химических свойств OsO_3F_2 известно, что он не разрушает стекло пирекс, но быстро гидролизруется в присутствии влаги до OsO_4 и HF [159].

Желто-зеленый OsO_2F_3 синтезирован из эквимольной смеси OsO_4 и OsF_6 (420 К, 17 ч), а также из OsOF_4 и OsO_3F_2 (370 К, 12 ч) [70, 160]. Измерены магнитная восприимчивость, масс-спектр, спектры ЭПР и КР OsO_2F_3 , сделано отнесение частот колебаний [160]. Твердый OsO_2F_3 полимерен, причем наиболее вероятна структура с тетрамерными группами, в которых формально шести- и восьмизарядные атомы Os связаны между собой F-мостиками.

OsO_2F_3 чувствителен к влаге, при комнатной температуре сравнительно устойчив, но диспропорционирует при 330—350 К, давая смесь OsOF_4 и OsO_3F_2 , выше 380 К в равновесной смеси присутствуют также OsF_6 и OsO_4 [160].

Наиболее изученным среди оксифторидов платиновых металлов является изумрудно-зеленый оксопентафторид осмия. Он был получен при нагревании Os в токе смеси O_2 и F_2 (1:2 по объему), а также при

ТАБЛИЦА 9

Оксифториды платиновых металлов

Степень окисления металла			
М (VIII)	М (VII)	М (VI)	М (V)
MO_3F_2 (MO_2F_4) —	(MO_3F) MO_2F_3 MOF_5	(MO_2F_2) MOF_4 —	(MO_2F) MOF_3 —

Примечание. В скобках даны соединения, существование которых предполагается.

Физические свойства OsOF_5 [165]

Свойство	Значение
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	332,35
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	373,75
$T_{\text{ф.п.}}, \text{K}$	305,65
$\Delta H_{\text{пл}}^\circ, \text{кДж/моль}$	6,8
$\Delta H_{\text{исп}}^\circ, \text{кДж/моль}$	36,6
$\Delta H_{\text{субл}}^\circ, \text{кДж/моль}$	43,4
$\Delta S_{\text{пл}}^\circ, \text{Дж/моль} \cdot \text{K}$	22,1
$\Delta S_{\text{исп}}^\circ, \text{Дж/моль} \cdot \text{K}$	98
S_p° газа при 298,15 K, Дж/моль · K	118 *
S° газа при 298,15 K, Дж/моль · K	356 *
Магнитный момент μ , МБ	1,47

* По данным работы [167].

пропускании F_2 , разбавленного N_2 над OsO_2 и нагревании Os в бомбе из монель-металла со смесью O_2 и F_2 (1,0:2,5) при 570 K [164, 165]. Во всех случаях образовывалась смесь OsOF_5 (выход $\sim 50\%$) и OsF_6 , из которой более летучий OsF_6 удалялся вакуумной перегонкой. С выходом более 90% OsOF_5 был получен действием небольшого избытка F_2 на безводный OsO_2 при 520 K [165]. Осуществлен синтез OsOF_5 обработкой порошка Os, размещенного в зоне генерации атомарного фтора, смесью O_2 и F_2 (1:3 по объему) [166].

Физические свойства OsOF_5 приведены в табл. 10.

Рентгенографическое исследование OsOF_5 показало [164, 165, 168], что при температуре ниже 306 K он имеет ромбическую решетку, структурный тип YF_3 , пространственная группа $Pnma$, $Z=4$, плотность кристалла (вычисленная) 4820 кг/м³, параметры решетки: a 9,540; b 8,669; c 5,019 Å; выше 306 K переходит в кубическую форму, $Z=2$, a 6,14 Å. Сопоставлением структурных данных для OsOF_5 и гексафторидов платиновых металлов (см. табл. 2) установлена их изоструктурность. То, что все связи Os с соседними атомами в OsOF_5 короче, чем связи Os—F в молекуле OsF_6 (1,831 Å), видимо, обусловлено большей поляризацией Os в первом случае [168].

Молекулярная структура OsOF_5 представляет собой несколько искаженный октаэдр с межатомными расстояниями $r(\text{Os—O})$ 1,74, $r(\text{Os—F}_{\text{акс}})$ 1,76 и $r(\text{Os—F}_{\text{экв}})$ 1,80 Å. Сходство OsOF_5 с гексафторидами платиновых металлов проявляется и при сравнении термодинамических свойств (табл. 1 и 10).

Давление пара (p , мм. рт. ст.) для OsOF_5 описывается уравнениями [165]:

$$\lg p = 9,064 - 2266/T \quad (305 \leq T \leq 332\text{K})$$

$$\lg p = 7,994 - 1911/T \quad (332 \leq T \leq 378\text{K})$$

Исследования ИК-, КР-спектров и спектров ЯМР ^{19}F позволяют отнести молекулу OsOF_5 к группе симметрии C_{4v} [165, 166, 169, 170]. Для газообразного OsOF_5 определены частоты, требуемые для этой конфигурации: 962,6, 716,4 644, 280,5 645, 210, 332, 700,6, 263, 367 и 167 см⁻¹ [170]. Наличие в ИК-спектре твердого OsOF_5 , полосы 530 см⁻¹, характерной для колебания мостиковой связи Os—F—Os, свидетельствует о полимеризации OsOF_5 в твердой фазе [166]. На основании спектра ЯМР ^{19}F сделан вывод о локализации несвязанных d -электронов в экваториальной плоскости молекулы [169].

OsOF_5 устойчив в сухом воздухе, но в присутствии влаги разлагается с образованием OsO_4 [164]. По окислительным свойствам OsOF_5 близок к OsF_6 , но является значительно более слабым акцептором F-ионов [59].

Окситетрафторид осмия был получен восстановлением OsOF_5 на вольфрамовой проволоке, нагреваемой электрическим током [171] или

взаимодействием OsF_6 с OsO_4 (2,5 : 1,0) при 450 К [70]. В работе [77] описан общий метод синтеза окситетрафторидов переходных металлов, в том числе и OsOF_4 , основанный на обменной реакции соответствующих гексафторидов с измельченным V_2O_5 . Удобным синтезом OsOF_4 является гидролиз OsF_6 во фтористом водороде с точно отмеренным количеством H_2O [71]. Можно получать OsOF_4 восстановлением OsOF_5 мелкодисперсным порошком Si в безводном HF [166]. Последние два способа получения OsOF_4 предпочтительны, поскольку не требуют дополнительных операций по очистке от обычно сопутствующего OsF_5 .

Параметры ромбической решетки OsOF_4 [171]: a 5,56; b 9,56; c 12,83 Å, плотность кристалла (измеренная) 5500 кг/м³, $Z=8$, пространственная группа R 2,22.

ИК-спектр кристаллического OsOF_4 исследовали в работах [77, 166]. По данным [166], в спектре содержатся частоты: 1010, 958, 707, 672, 649 и 535 см⁻¹. Частота 1010 см⁻¹ отнесена к валентному колебанию связи $\text{Os}=\text{O}$, частоты в области 600—750 см⁻¹ — к валентным колебаниям мостиковых связей $\text{Os}-\text{F}-\text{Os}$. Такие полосы поглощения в области 500—600 см⁻¹ характерны и для других окситетрафторидов и оксипентафторидов переходных металлов [172] и свидетельствуют об их полимерном строении, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа [171] и данными КР-спектров [160]. Электронографическое исследование OsOF_4 [166] показало, что ему наилучшим образом соответствует равновесная конфигурация симметрии C_{4v} (тетрагональная пирамида с атомом кислорода в аксиальном положении), которая ранее была установлена для ReOF_4 и WOF_4 [173]. Наличие оси четвертого порядка в молекуле OsOF_4 подтверждено также методом фотоэлектронной спектроскопии [174]. Анализ фотоэлектронных спектров окситетрафторидов вольфрама, рения, осмия свидетельствует об увеличении ионности связи $\text{M}-\text{F}$ в этом ряду и показывает, что кратность связи $\text{M}-\text{O}$ следует рассматривать близкой к трем, поскольку в ковалентном связывании принимают участие не две, а три пары электронов — $(5a_1)^2$, $(5e)^4$. Последний вывод подтверждается результатами электронографических исследований [166] ($r(\text{Os}-\text{O})$ 1,625, $r(\text{Os}-\text{F})$ 1,835, $r(\text{O}-\text{F})$ 2,825, $r(\text{F}-\text{F})$ 2,466 Å), из которых следует, что связь $\text{Os}-\text{O}$ в OsOF_4 на 0,115 Å короче связи $\text{Os}-\text{O}$ в OsOF_5 . OsOF_4 весьма чувствителен к влаге, растворим в воде и щелочных растворах с образованием прозрачных желтых растворов, пахнущих озоном (выделяется, видимо OsO_4) [77]. При фторировании OsOF_4 при 450 К образуется OsOF_5 [70], а при нагревании эквимольной смеси OsOF_4 и OsO_3F_2 при 370 К OsO_2F_3 [160].

Получение RuOF_4 взаимодействием металлического Ru и смеси BrF_3 с Br_2 (1 : 1) при комнатной температуре описано в работе [94]. Источником кислорода при этом являлись стенки реакционного сосуда, изготовленного из стекла пирекс. После окончания реакции BrF_3 удаляли в вакууме при 390 К, а остаток нагревали в запаянной эвакуированной стеклянной трубке в течение 3—5 недель при 310 К. По данным работы [94], RuOF_4 — бесцветное вещество, окрашиваемое примесями в бледно-зеленый цвет, с температурой плавления 388 К, температурой кипения 457 К и теплотой испарения 50 кДж/моль. Давление пара (p , мм рт. ст.) описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{для } \text{RuOF}_4 \text{ [94]} \lg p &= 9,22 - 2857/T \quad (293 \leq T \leq 373\text{K}) \\ \lg p &= 8,60 - 2616/T \quad (393 \leq T \leq 433\text{K}) \end{aligned}$$

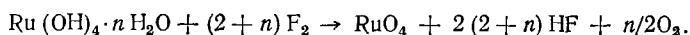
Японские исследователи, изучавшие поведение рутения в процессах возгонки фторидов для решения проблем переработки облученного ядерного горючего [175—178], считают результаты работы [94] ошибочными по следующим причинам: 1) не было соблюдено стехиометрическое соотношение компонентов реакции по кислороду; 2) не подтверждено наличие кислорода в конечном продукте; 3) не проведен анализ компонентов газовой фазы перед измерением давления пара. Исследование кинетики реакции RuO_2 с фтором в проточном реакторе

в диапазоне 523—773 К при парциальном давлении фтора 150 мм рт. ст. показало [175], что при температурах выше 670 К RuO_2 полностью превращается в RuOF_4 , образование которого подтверждено химическим анализом, масс- и ИК-спектрами. Методом газовой хроматографии при температурах 290—670 К в сочетании с химическим и ИК-спектроскопическим анализом твердого остатка и измерением давления пара методом потока было изучено термическое разложение RuOF_4 [176]. Показано, что твердый RuOF_4 разлагается с выделением O_2 и твердого RuF_4 , причем этот процесс идет уже при 293 К. При повышении температуры до 340 К скорость разложения возрастает до максимума и с дальнейшим повышением температуры падает, хотя небольшое количество O_2 выделяется еще и при 670 К.

Авторы работы [176] считают, что статический метод измерения давления пара RuOF_4 , примененный в работе [94], не подходит из-за вызываемых выделением кислорода ошибок. Кроме того, при температурах выше 340 К образующийся RuF_4 препятствует нормальному испарению RuOF_4 . По данным [176], равновесное давление пара RuOF_4 в интервале 273—343 К описывается уравнением $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-8,48 - 2740/T$. Отмечается, что в парах RuOF_4 стабилен, а нестабильность твердого RuOF_4 предположительно связана с тем, что Ru(VI) находится в возбужденном состоянии. В ИК-спектре газообразного RuOF_4 полосы при 1040 и 720 см^{-1} отнесены соответственно к колебаниям связей $\text{Ru}=\text{O}$ и $\text{Ru}-\text{F}$. В спектре твердого RuOF_4 полоса при 1040 см^{-1} отсутствует, но имеются полосы при 720, 630 и 520 см^{-1} . Первая из них отнесена к валентным колебаниям связи $\text{Ru}-\text{F}$, вторая к валентным колебаниям одинарной связи $\text{Ru}-\text{O}$, последняя — к колебаниям мостиковой связи $\text{Ru}-\text{F}-\text{Ru}$.

При фторировании Ru смесью F_2 и O_2 при 570—670 К образуются RuF_5 (76—84%), RuOF_4 (16—24%) и небольшие количества RuO_4 [178]. Эти результаты отличаются от данных, полученных в прежних исследованиях [19, 179] и нуждаются в подтверждении.

Методами масс-спектрометрического и ИК-спектроскопического анализов, ДТА и ТГА установлено, что при комнатной температуре последовательное чередование процессов гидролиза RuOF_4 , RuF_4 и RuF_5 и обработки полученных продуктов гидролиза (в основном гидроксидов рутения) газообразным фтором сопровождается почти полной их конверсией в RuO_4 [177]:



Окситрифторид платины был получен фторированием PtO_2 при 470 К; он нелетуч, медленно гидролизуетс в во влажном воздухе, к воде относится так же, как и PtF_4 [107].

IV. ДИОКСИГЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Впервые гексафтороплатинат диоксигенила O_2PtF_6 был получен [103] фторированием губчатой платины или PtCl_2 при 620 К в кварцевой аппаратуре, но ошибочно принят за PtOF_4 . Истинный состав соединения был вскоре определен в работе [80].

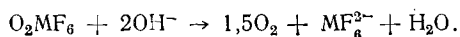
Методы получения O_2PtF_6 описаны в работе [81]. Помимо фторирования в кварце, к ним относится действие смеси F_2 и O_2 на Pt при 720 К, взаимодействие OF_2 с Pt при температуре выше 670 К, смешение эквимольных количеств PtF_6 и O_2 при комнатной температуре. Соединения O_2RuF_6 и O_2RhF_6 получены длительным (до 60 ч) нагреванием порошка соответствующего металла со смесью F_2 и O_2 (3:1 и 4:1) при 570—770 К [180]. Фторирование оксидов Ru , Rh и Pt атомарным фтором также протекает с выделением диоксигенильных соединений [30]. По данным [21], в результате взаимодействия PdF_6 с O_2 образуется оранжевое соединение, которое, видимо, является O_2PdF_6 .

Рентгенографическое исследование O_2PtF_6 [80, 81] показало, что он кристаллизуется в кубической или ромбической сингонии. Высоко-

температурная кубическая модификация, полученная взаимодействием OF_2 с Pt при температуре выше 673 К, имеет параметр решетки a $10,032 \pm 0,002$ Å, пространственная группа $Ia\bar{3}$, $Z=8$, вычисленная и измеренная плотности соответственно 4480 и 4200 кг/см³. Для низкотемпературной ромбической модификации, полученной по реакции PtF_6 с O_2 в жидком N_2 , a 4,96 Å, α 97,5°, плотность 4725 кг/м³. Для кубической решеткой O_2RuF_6 a 10,004 Å, для ромбоэдрической O_2RhF_6 a 5,05 Å, α 97° [180].

На основании исследованных химических свойств, ИК- и УФ-спектров поглощения сделан вывод о ионном строении гексафтороплатината диоксигенила. Энергия решетки $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$ составляет примерно 500 кДж/моль. Состав соединений O_2MF_6 ($M=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pt}$) подтвержден спектрами КР и масс-спектрами [180, 181].

Бурно реагируя с H_2O O_2PtF_6 образует бледно-желтый раствор, содержащий ионы PtF_6^{2-} , черный твердый осадок, включающий в себя металлическую платину, выделяется кислород и газ, пахнущий озоном [81]. Гидролиз O_2PtF_6 и O_2RuF_6 в 40%-ном NaOH протекает по уравнению [182]:



Взаимодействуя с BrF_3 , SeF_4 , IF_5 , ClF_3 при комнатной температуре, O_2PtF_6 образует различные аддукты [81]. Реакцией O_2RuF_6 при 298 К, O_2RhF_6 и O_2PtF_6 при 379 К с избытком NOF получены нитрозильные соли NORuF_6 , $(\text{NO})_2\text{RhF}_6$ и $(\text{NO})_2\text{PtF}_6$ [72].

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия фторидов платиновых металлов бурно развивается в последние 25 лет. А такие открытия, как синтез O_2PtF_6 и XePtF_6 , оказались в ряду наиболее значительных в неорганической химии за последние десятилетия. Тем не менее, рассмотренные в предлагаемом обзоре физико-химические свойства и методы синтеза фторидов платиновых металлов показывают, что и в этой области существует еще немало «белых пятен».

Важнейшей задачей остается разработка простых и надежных способов получения фторидов платиновых металлов с достаточной степенью чистоты. Существующие методы осложнены тем, что для выделения индивидуальных веществ необходимы многочисленные дополнительные операции по разделению образующихся соединений. Значительные требования предъявляются и к чистоте исходных веществ, так как, например, примеси кислорода в металле или фторе приводят к загрязнению гексафторидов оксифторидами [37]. Перспективным путем здесь, по-видимому, является использование растворов KrF_2 и XeF_2 в безводном фтористом водороде, применение атомарного фтора [29, 30, 96], использование процессов селективной сорбции и селективного восстановления.

Очень слабо изучены низшие фториды платиновых металлов, практически нет данных по их строению, химическим и термическим свойствам.

Среди главных проблем в области фторидов платиновых металлов — определение термодинамических параметров, из-за отсутствия которых затруднено решение задач в сфере применения фторидов платиновых металлов.

В практическом плане интерес к фторидам платиновых металлов связан с их высокой летучестью и, следовательно, возможностью применения в процессах фторидной металлургии [183, 184]. Эта технология в принципе обладает всеми достоинствами неводных методов и может упростить существующие многостадийные схемы разделения и очистки платиновых металлов. Спрос и цены на платиновые металлы имеют тенденцию к повышению [185], поэтому переход на короткие технологические схемы и связанное с этим резкое сокращение потерь являются, безусловно, оправданными.

Фторирование может оказаться очень перспективным и для анализа платиновых металлов, которые, как известно, количественно переводятся в раствор с большим трудом.

В настоящем обзоре не рассматриваются многочисленные комплексные фториды платиновых металлов, которые также являются интересными объектами для научных исследований и могут найти практическое применение, например для разделения и очистки фторидов платиновых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maklin B. A., Withers J. C. In: Proc. II Intern. Conf. on Chem. Vapor Deposition (Los Angeles). New York, 1970, p. 161.
2. Sump K. R., Howard B. D. Ibid., p. 521.
3. Vodička L., Peka I., Suchý V. Авт. свид. СССР 184202 (1980); РЖХим 1981, 13Л192.
4. Chem. Ztg, 1979, B. 103, S. 207.
5. Shmets J. J. Atomic Energy Rev., 1970, v. 8, № 1, p. 3.
6. Bartlett N. In: Preparative Inorganic Reactions, v. 2. New York: Interscience, 1965, p. 301.
7. Canterford J. H., Colton R. In: Halides of the Transition Elements. London: Wiley-Interscience, 1968, p. 322.
8. Livingstone S. E. In: Comprehensive Inorganic Chemistry, v. 3. Oxford: Pergamon Press, 1973, p. 1163.
9. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Weinheim/Bergstr.: Verlag. Chemie — GMBH, 1970.
10. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, b. 2. Berlin: Springer — Verlag, 1978.
11. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, suppl. v. 1. Berlin: Springer — Verlag, 1980.
12. Rak V., Lisy F. Ustav Jad., Vyzk., 1979, N 4502-CH.
13. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко, вып. VI, ч. I. М.: ВИНТИ, 1972; вып. VI, ч. 2, 1973.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко, т. 1, 2. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
15. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
16. Раков Э. Г., Туманов Ю. Н., Бутылкин Ю. П., Цветков А. А., Велешко Н. А., Порошков Е. П. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник./Под ред. Галкина Н. П. М.: Атомиздат, 1975.
17. Glemser O., Roesky H. W., Helberg K. H., Werther H. U. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 2652.
18. Burgess J., Fawcett J., Peacock R. D., Pickering D. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1363.
19. Courtois C., Kikindai T. Compt. rend. C, 1976, v. 283, p. 679.
20. Sakurai T., Takahashi A. J. Fluor. Chem., 1980, v. 16, p. 581.
21. Тумаков А. А., Прусаков В. Н., Дробышевский Ю. В. Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 3007.
22. Claassen H. H., Selig H., Malm J. G., Chernick C. L., Weinstock B. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2390.
23. Chernick C. L., Claassen H. H., Weinstock B. Ibid., v. 83, p. 3165.
24. Weinstock B., Malm J. G. Ibid., 1958, v. 80, p. 4466.
25. Robinson P. L., Westland G. J. J. Chem. Soc., 1956, p. 4481.
26. Weinstock B., Claassen H. H., Malm J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5832.
27. Weinstock B., Malm J. G., Weaver E. E. Ibid., 1961, v. 83, p. 4310.
28. Slivnik J., Zemva B., Druzina B. J. Fluor. Chem., 1980, v. 15, p. 351.
29. Соколов В. Б., Дробышевский Ю. В., Прусаков В. Н., Рыжков А. В., Хорошев С. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 641.
30. Дробышевский Ю. В., Серик В. Ф., Соколов В. Б. Тезисы докл. V Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов, М.: Наука, 1978, с. 101.
31. Nordine P. C. J. Electrochem. Soc., 1978, v. 125, p. 498.
32. Хаустов С. В., Раков Э. Г., Громов Б. В. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1977, вып. 97, с. 64.
33. Джалалян А. В., Раков Э. Г., Дудин А. С., Калинин В. Г. Тезисы докл. XII Всесоюз. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: Наука, 1982, с. 123.
34. Siegel S., Northrop D. A. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 2187.
35. Cady G. H., Hargreaves G. B. J. Chem. Soc., 1961, p. 1563.
36. Сидоров Л. Н., Никитин М. И., Коробов М. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 1387.
37. Раков Э. Г., Джалалян А. В., Дудин А. С. Тезисы докл. II совещания по химии и технологии редких и рассеянных элементов. Ереван, 1981, с. 93.
38. Раков Э. Г., Джалалян А. В., Дудин А. С. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1982, вып. 125, с. 85.
39. Weinstock B., Claassen H. H., Chernick C. L. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1470.
40. Weinstock B., Claassen H. H., Malm J. G. Ibid., 1960, v. 32, p. 181.

41. Claassen H. H., Selig H. Israel J. Chem., 1969, v. 7, p. 499.
42. Claassen H. H., Weinstock B. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 436.
43. Weinstock B., Goodman G. L. Adv. Chem. Phys., 1965, v. 9, p. 169.
44. Nagarajan G. Indian J. Pure and Appl. Phys., 1966, v. 4, № 6, p. 237.
45. Kim H., Souder P. A., Claassen H. H. J. Mol. Spectrosc., 1968, v. 26, p. 46.
46. Nagarajan G., Brinkley D. C. Z. Naturforsch., 1971, B. 26a, S. 1658.
47. Nagarajan G., Brinkley D. C. Monatsh. Chem., 1973, B. 104, S. 1183.
48. Nagarajan G. Indian J. Pure and Appl. Phys., 1964, v. 2, N 3, p. 86.
49. Kimura M., Schomaker V., Smith D. W., Weinstock B. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 4001.
50. Thakur S. N., Rai D. K. Indian J. Pure and Appl. Phys., 1970, v. 8, № 4, p. 196.
51. Nagarajan G., Adams T. S. Monatsh. Chem., 1973, B. 104, S. 1607.
52. Singh O. N., Rai D. K. Canad. J. Phys., 1965, v. 43, p. 378.
53. Baran E. J. Monatsh. Chem., 1974, B. 105, S. 362.
54. Claassen H. H. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 968.
55. Kimura M., Kimura K. J. Mol. Spectrosc., 1963, v. 11, p. 368.
56. Blinc R., Pirkmajer E., Sliunik J., Zupančič I. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 1488.
57. Seppelt K., Bartlett N. Z. anorg. allg. Chem., 1977, B. 436, № 9, S. 122.
58. Bartlett N., Beaton S. P., Jha N. K. Chem. Commun., p. 168.
59. Bartlett N. Angew. Chem., 1968, B. 80, S. 453.
60. Webb J. D., Bernstein E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 483.
61. Ellis D. E., Rosen A. Z. Phys., 1977, B. 283, A, № 1, S. 3.
62. Bloor J. E., Sherrod R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4333.
63. Compton R. N., Reinhardt P. W., Cooper C. D. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2023.
64. Вовна В. И., Дудин А. С., Лопатин С. Н., Раков Э. Г. Координац. химия, 1980, т. 6, с. 1580.
65. Bartlett N. Angew. Chem., 1968, B. 7, S. 433.
66. Holloway J. H. Platinum Metals Rev., 1972, v. 16, № 4, p. 118.
67. Hargreaves G. B., Peacock R. D. J. Chem. Soc., 1960, p. 2618.
68. Bartlett N., Rao P. R. Chem. Commun., 1965, p. 252.
69. Галкин Н. П., Туманов Ю. Н., Бутылкин Ю. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1968, № 4, вып. 2, с. 12.
70. Sunder W. A., Stevie F. A. J. Fluor. Chem., 1975, v. 6, p. 449.
71. Selig H., Sunder W. A., Disalvo F. A., Falconer W. E. Ibid., 1978, v. 11, p. 39.
72. Sunder W. A., Wayda A. L., Distefano D., Falconer W. E., Griffiths J. E. Ibid., 1979, v. 14, p. 299.
73. Gortsema F. P., Toeniskoetter R. H. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1217.
74. Burns R. C., O'Donnell T. A. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1980, v. 42, p. 1285.
75. Burns R. C., O'Donnell T. A. Ibid., 1980, v. 24, p. 1613.
76. Chernick C. L., Claassen H. H., Fields P. R., Hyman H. H., Malm J. G., Manning W. M., Matheson M. S., Quartermann L. A., Schheiner F., Selig H. H., Sheft I., Siegel S., Sloth E. N., Stein L., Studier M. H., Weeks J. L., Zirin M. H. Science, 1962, v. 138, p. 136.
77. Burns R. C., O'Donnell T. A., Waugh A. B. J. Fluor. Chem., 1978, v. 12, p. 505.
78. O'Donnell T. A. In: Comprehensive Inorganic Chemistry, v. 2. Oxford: Pergamon Press, 1973, p. 1073.
79. O'Donnell T. A. Rev. Pure Appl. Chem., 1970, v. 20, p. 159.
80. Bartlett N., Lohmann D. H. Proc. Chem. Soc., 1962, p. 115.
81. Bartlett N., Lohmann D. H. J. Chem. Soc., 1962, p. 5253.
82. Bartlett N. Proc. Chem. Soc., 1962, p. 218.
83. Gillespie R. J., Schrobilgen G. J. Chem. Commun., 1974, p. 90.
84. Malm J. G., Weinstock B., Claassen H. H. Пат. США 2893826 (1959); РЖХим, 1960, 57666.
85. Gortsema F. P., Toeniskoetter R. H. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1925.
86. Christe K. O., Wilson R. D. J. Fluor. Chem., 1976, v. 7, p. 356.
87. Burns R. C., O'Donnell T. A. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 3081.
88. Padma D. K., Peacock R. D. J. Fluor. Chem., 1981, v. 17, p. 539.
89. Frlec B., Hyman H. H. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1596.
90. Тимаков А. А., Прусаков В. Н., Дробышевский Ю. В. Тезисы докл. VI Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. Новосибирск, 1981, с. 292.
91. Bartlett N., McCarron E. M., McQuillan B. W., Thompson T. E. Inorg. and Synth. Metal. Org. Chem., 1980, v. 1, N 3, p. 221.
92. Hepworth M. A., Peacock R. D., Robinson P. L. J. Chem. Soc., 1954, p. 1197.
93. Cady G. H., Hargreaves G. B. Ibid., 1961, p. 1568.
94. Holloway J. H., Peacock R. D. Ibid., 1963, p. 527.
95. Darriet J., Lozano L., Tressaud A. Solid State Commun., 1979, v. 32, № 7, p. 493.
96. Burns R. C., Macleod I. D., O'Donnell T. A., Peel T. E., Philips K. A., Waugh A. B. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 1737.
97. Holloway J. H., Rao P. R., Bartlett N. Chem. Commun., 1965, p. 306.
98. Mitchell S. J., Holloway J. H. J. Chem. Soc., 1971, p. 2789.
99. Falconer W. E., Jones G. R., Sunder W. A., Haigh I., Peacock R. D. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 751.
100. Asprey L. B., Paine R. T. Chem. Commun., 1973, p. 920.
101. Paine R. T., Asprey L. B. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1111.
102. Asprey L. B., Paine R. T. Пат. 3929601 (1975); РЖХим, 1976, 18Л158.
103. Bartlett N., Lohmann D. H. Proc. Chem. Soc., 1960, p. 14.

104. Falconer W. E., Jones G. R., Sunder W. A., Vasile M. J., Muentner A. A., Dyke T. R., Klemperer W. J. *Fluor. Chem.*, 1974, v. 4, p. 213.
105. Porte H. H., Greenberg E., Hubbard W. N. J. *Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 2308.
106. Cady G. H., Hargreaves G. B. *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1568.
107. Bartlett N., Lohmann D. H. *Ibid.*, 1964, p. 619.
108. Canterford J. H., Colton R., O'Donnell T. A. *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1967, v. 17, p. 123.
109. Bartlett N., Einstein F., Stewart D. F., Trotter J. *Chem. Commun.*, 1966, p. 550.
110. Holloway J. H., Peacock R. D., Small R. W. H. *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 644.
111. Morrell B. K., Zalkin A., Tressaud A., Bartlett N. *Inorg. Chem.*, 1973, v. 12, p. 2640.
112. Cyr T. *Canad. J. Spectrosc.*, 1974, v. 19, № 5, p. 136.
113. Vasile M. J., Jones G. R., Falconer W. E. *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1973, v. 10, № 4, p. 457.
114. Vasile M. J., Jones G. R., Falconer W. E. In: *Advances of Mass Spectrometry*, v. 6. London: Barking, 1974, p. 537.
115. Галкин Н. П., Туманов Ю. Н., Бутылкин Ю. П. Термодинамические свойства неорганических фторидов. Справочник. М.: Атомиздат, 1972.
116. Прусаков В. Н., Соколов В. Б., Чайванов Б. Б. *Ж. прикл. спектроск.* 1972, т. 17, с. 114.
117. Kemmitt R. D. W., Peacock R. D., Wilson I. L. *Chem. Commun.*, 1968, p. 722.
118. Misra S. N. *Indian J. Chem.*, 1980, v. 19, A, p. 1191.
119. Holloway J. H., Knowles J. G. *J. Chem. Soc., A*, 1969, p. 756.
120. Sladky F. O., Bulliner P. A., Bartlett N. *Ibid.*, 1969, p. 2179.
121. Bartlett N., Sladky F. O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 5316.
122. Bartlett N., Einstein F., Stewart D. F., Trotter J. *J. Chem. Soc., A*, 1967, p. 1190.
123. Bartlett N., Gennis M., Gibler D. D., Morrell B. K., Zalkin A. *Inorg. Chem.*, 1973, v. 12, p. 1717.
124. Nguyen-Nagi, Bougon R. *J. Fluor. Chem.*, 1980, v. 16, p. 579.
125. Holloway J. H., Peacock R. D. *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3892.
126. Sharpe A. G. *Ibid.*, 1950, p. 3444.
127. Bartlett N., Rao P. R. *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 393.
128. Sunder W. A., Falconer W. E. *Inorg. and Nucl. Chem. Letters*, 1972, v. 8, p. 537.
129. Ruff O., Fischer J. Z. *anorg. Chem.*, 1929, B. 179, S. 161.
130. Коробов М. В., Сидоров Л. Н., Рычкова И. Е. Тезисы докл. V Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов (Днепропетровск). М.: Наука, 1978, с. 147.
131. Коробов М. В., Бадтеев Э. Б., Сидоров Л. Н. Энтальпии образования газообразных фторидов платины PtF_4 и PtF_2 . Деп. ВИНТИ № 613-79.
132. Nyholm R. S., Sharpe A. G. *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3579.
133. Bartlett N., Zemva B., Tressaud A. In: *Abstracts of the VII Internat. Symp. on Fluorine Chemistry*. Santa Cruz, California, 1973, 149.
134. Wright A. F., Fender B. E. F., Bartlett N., Leary K. *Inorg. Chem.*, 1978, v. 17, p. 748.
135. Bartlett N., Tressaud A. *Compt. rend., C*, 1974, v. 278, p. 1501.
136. Земсков С. В., Габуда С. П., Миронов Ю. И., Митькин В. Н. Тезисы докл. V Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов (Днепропетровск). М.: Наука, 1978, с. 119.
137. Bartlett N., Tressaud A. In: *Abstracts of V European Symp. on Fluorine Chemistry*. Aviemore, Scotland, 1974, p. 93.
138. Hair M. L., Robinson P. L. *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3419.
139. Sharp D. W. A. *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 317.
140. Kolditz L., Gisbirt J. Z. *anorg. und allg. Chem.*, 1969, B. 366, S. 265.
141. Bartlett N., Zemva B., Graham L. J. *Fluor. Chem.*, 1976, v. 7, p. 301.
142. Митькин В. Н., Земсков С. В. Тезисы докл. V Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов (Днепропетровск). М.: Наука, 1978, с. 177.
143. Aynsley E. E., Peacock R. D., Robinson P. L. *Chem. and Ind.*, 1952, p. 1002.
144. Ruff O., Asher E. Z. *anorg. Chem.*, 1929, B. 183, S. 193.
145. Ebert F. *Ibid.*, 1931, B. 196, S. 395.
146. Hepworth M. A., Jack K. H., Peacock R. D., Westland G. J. *Acta crystallogr.*, 1957, v. 10, № 1, p. 63.
147. Corbin O., Vanderchmitt A., Lucas M. J. *Nuc. Sci. and Technol.*, 1980, v. 17, № 6, p. 443.
148. Wijbenda G., Johnson G. K. *J. Chem. Thermodyn.*, 1981, v. 13, № 5, p. 471.
149. Tressaud A., Wintenberger M., Bartlett N., Hagenmuller P. *Compt. rend., C*, 1976, v. 282, p. 1069.
150. Langlais F., Demazeau G., Portier J., Tressaud A., Hagenmuller P. *Solid State Commun.*, 1979, v. 29, № 6, p. 473.
151. Demazeau G., Langlais F., Portier J., Tressaud A., Hagenmuller P. In: *High Pressure Sci and Technol. Proc. VII Int. AIRAPT Conf. (Le Creusot, 1979)*, v. 1. Oxford, 1980, p. 579.
152. Tressaud A., Pintohovski F., Lozano L., Wold A., Hagenmuller P. *Mater. Res. Bull.*, 1976, t. 11, p. 689.
153. Bartlett N., Hepworth M. A. *Chem. and Ind.*, 1956, p. 1425.
154. Bartlett N., Quail J. W. *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3728.
155. Müller B. G., Hoppe R. *Naturwissenschaften*, 1971, B. 58, S. 268.
156. Bartlett N., Maitland R. *Acta crystallogr.*, 1958, v. 11, p. 747.
157. Müller B. G. *Naturwissenschaften*, 1979, B. 66, S. 519.

158. Tressaud A., Soubeyroux J. L., Touhara H., Demazeau G., Langlais F. Mater. Res. Bull., 1981, v. 16, p. 207.
159. Hepworth M. A., Robinson P. L. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, v. 4, p. 24.
160. Falconer W. E., Disalvo F. J., Griffiths J. E., Stevie F. A., Sunder W. A., Vasile M. J. J. Fluor. Chem., 1975, v. 6, p. 499.
161. Beattie I. R., Blayden H. E., Crocombe R. A., Jones P. J., Ogden J. S. J. Raman Spectrosc., 1976, v. 4, № 3, p. 313.
162. So S. P. Z. Phys. Chem. (Wiesbaden), 1978, B. 109, № 2, S. 157.
163. Авербух Б. С., Дудин А. С., Кузнецов С. Л., Харитонов Ю. Я. Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 35.
164. Bartlett N., Jha N. K., Trotter J. Proc. Chem. Soc., 1962, p. 277.
165. Bartlett N., Jha N. K. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 536.
166. Алексейчук И. С., Угаров В. В., Рамбиди Н. Г., Легасов В. А., Соколов В. Б. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 625.
167. Baran E. J. Monatsh. Chem., 1977, B. 108, S. 985.
168. Bartlett N., Trotter J. J. Chem. Soc. A, 1968, p. 543.
169. Bartlett N., Beaton S., Reeves L. W., Wells E. J. Canad. J. Chem., 1964, v. 42, p. 2531.
170. Holloway J. H., Selig H., Claassen H. H. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4305.
171. Falconer W. E., Burbank R. D., Jones G. R., Sunder W. A., Vasile M. J. Chem. Commun., 1972, p. 1080.
172. Reynolds D. J. Adv. Fluor. Chem., 1973, v. 7, p. 1.
173. Paine R. T., McDowell R. S. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2366.
174. Вовна В. И., Раков Э. Г., Лопатин С. Н., Дудин А. С. Тезисы докл. VII Всесоюз. совещания по физическим и математическим методам в координационной химии. Кишинев: Изд. Штиинца, 1980, с. 86.
175. Sakurai T., Takahashi A. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 427.
176. Sakurai T., Takahashi A. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 780.
177. Sakurai T., Takahashi A. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1979, v. 41, p. 681.
178. Sakurai T., Takahashi A. J. Nucl. Sci. and Technol., 1978, v. 15, p. 574.
179. Steidl D. V., Jarry R. L. USAEC Rep. ANL-7575, 1969, p. 55.
180. Edwards A. J., Falconer W. E., Griffiths J. E., Sunder W. A., Vasile M. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 1129.
181. Vasile M. J., Falconer W. E. Ibid, 1975, p. 316.
182. Sunder W. A., Quinn A. E., Griffiths J. E. J. Fluor. Chem., 1976, v. 6, p. 557.
183. Ягодин Г. А., Раков Э. Г., Джалавян А. В., Дудин А. С. Тезисы докл. XII Всесоюз. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: Наука, 1982, с. 17.
184. Ямамото Ю., Тиба Я., Гого И. Яп. пат. 6155 (1961); РЖХим, 1962, 7К113.
185. Platinum Metals. Mining Annu. Rev., 1977, p. 32.

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