

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМЕНИ В. И. НИКИТИНА
ХУДЖАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА Б. ГАФУРОВА**

На правах рукописи

ОХУНОВА УМЕДА РАХМАТДЖОНОВНА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИДОВ 3d - ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ (II,III) С ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ
МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ**

Специальность: 02.00.01. – Неорганическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Юнусов Музафар Мамаджонович**

Душанбе 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ФТОРИДОВ 3 - d ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (II, III) И ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (Литературный обзор)	
1.1. Синтез и физико-химические свойства фторидов 3d - переходных металлов (II) (Mn, Co, Ni, Cu и Zn).....	8
1.2. Синтез и физико-химические свойства фторидов 3d - переходных металлов (III) (Cr и Fe).....	13
1.3. Синтез и физико-химические свойства двойных солей и фторокомплексов 3d – переходных металлов (II) (Mn, Co, Ni, Cu и Zn) со щелочными металлами.....	16
1.4. Синтез и физико-химические свойства фторокомплексов 3d - переходных металлов (III) (Cr и Fe) со щелочными металлами.....	21
1.5. Заключение по литературному обзору.....	26
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ 3d – ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (II, III)	
2.1. Синтез гидратированных фторидов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II), хрома (III) и железа (III), исходные вещества, методика эксперимента.....	27
2.2. Синтез фторометаллатов (II,III) щелочных металлов.....	29
2.3. Синтез безводных фторидов 3d-переходных металлов (II,III) в среде муравьиной кислоты.....	31
2.4. Синтез безводных фторометаллатов (II) калия в среде муравьиной кислоты	33
2.5. Синтез безводных фторометаллатов (II) рубидия в среде муравьиной кислоты.....	35
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ ФТОРИДОВ 3-d ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ	

3.1. Исследование взаимодействия фторида марганца (II) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты.....	38
3.2. Исследование взаимодействия и взаимной растворимости фторида кобальта (II) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты...	41
3.3. Исследование взаимодействия и взаимной растворимости фторида никеля (II) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты.....	44
3.4. Исследование взаимодействия и взаимной растворимости фторида меди (II) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты.....	46
3.5. Исследование взаимодействия и взаимной растворимости фторида цинка (II) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты.....	49
3.6. Исследование взаимодействие фторида хрома (III) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты.....	52
3.7. Исследование взаимодействия фторида железа (III) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты.....	55

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ФТОРИДОВ

4.1. Исследование термической устойчивости синтезированных гидратированных фторидов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II).....	60
4.2. Исследование термической устойчивости синтезированных гидратированных фторидов хрома (III) и железа (III).....	67
4.3. ИК - спектры синтезированных гидратированных фторидов 3-d переходных металлов.....	71
4.4. Термическое исследование фторидов 3d-переходных металлов (II,III) и фторометаллатов щелочных металлов.....	72
4.5. Исследование фторометаллатов щелочных металлов методами ИК – спектроскопии.....	81
ВЫВОДЫ	85
ЛИТЕРАТУРА.....	87
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В различных областях современной науки и техники комплексные соединения и двойные соли фторидов 3d-переходных металлов со степенью окисления +2 и +3 нашли широкое применение. Ряд уникальных свойств этих фторидов как структурные, электрические, оптические, магнитные, акусто- и магнитооптические свойства позволяют им быть объектом интенсивных исследований. К этим исследованиям возрос интерес с появлением новых материалов подобные по чистоте лазерам, которые применяются в качестве сенсibiliзирующих, и активных материалов. Они являются хорошими магнитными материалами для установления электронных структур. Их можно использовать при селективном синтезе фторорганических соединений как «мягкие» фторирующие агенты. На основе нелинейных свойств (пьезо-, пиро-, сегнето-, ферроэлектрические и ферроэластичные) этих соединений созданы новые виды детекторов памяти, инфракрасные детекторы, электроно – оптические модуляторы и дисплеи.

Синтез, как двойных солей, так и комплексных соединений фторидов 3d - переходных металлов (II,III) твердофазным методом трудоёмок. Использование гидрохимического метода синтеза приводит к образованию гидратированных продуктов, термическое обезвоживание которых сопровождается пирогидроллизом и загрязнению основного вещества кислород содержащими примесями. Однако для применения в современной технике требуется безводные материалы, не имеющих кислородсодержащих примесей.

Анализ литературных данных показывает, что в химии фторидов 3d-переходных металлов (II,III) много нерешенных вопросов, особенно по синтезу безводных материалов и изучению систем взаимодействия этих фторидов с фторидами щелочных металлов в среде неводного растворителя.

Актуальностью работы является изучение условия синтеза безводных материалов, совершенствование существующих методов синтеза, разработка новых доступных методов синтеза для получения более чистых комплексных

соединений и двойных солей дифторидов марганца, кобальта, никеля, цинка, меди и трифторидов железа и хрома.

В данной работе приведены результаты исследования взаимодействия фторидов 3d-переходных металлов (II,III) с фторидами щелочных металлов в муравьинокислых растворах. Результаты исследования позволяют объяснить характер взаимодействия исходных веществ, определить состав и фазаобразование в изученных системах. Результаты полученных данных позволяет разработать более доступные методы синтеза безводных фторидов не имеющие кислородных примесей.

Цель работы. Целью настоящей работы является разработка более доступных методов синтеза особо чистых фторидов 3d-переходных металлов (II,III), комплексных и двойных солей, определение характера взаимодействия и растворимости фторидов 3d-переходных металлов (II,III) с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты, определение области кристаллизации образующихся соединений в данных системах, и построение диаграмм растворимости.

Для достижения поставленной цели были решены **следующие задачи:**

- разработка более доступных методов синтеза безводных фторидов 3d-переходных металлов (II,III), комплексных и двойных солей.
- исследование системы фториды 3d-переходных металлов (II,III) - фториды щелочных металлов - муравьиная кислота;
- определение области кристаллизации образующихся соединений и построения диаграмм растворимости;
- изучение физико – химических свойств синтезированных фторидов;

Научная новизна работы. Впервые исследованы системы фториды 3d-переходных металлов (II,III) – фториды щелочных металлов – муравьиная кислота. Установлены, что в системах с участием фторидов 3d - переходных металлов (II) образуются сольватированные соответствующие фториды, трифторометаллов (II) щелочных металлов и фазы переменного состава. В системах с участием железа (III) и хрома (III) установлено образование

трисольватов соответствующих фторидов, пента – и гексафторометаллатов (III) щелочных металлов.

Изучено термическое разложение выделенных гидратированных двойных и комплексных фторидов 3d - металлов (II,III).

Разработаны способы получения безводных фторидов 3d - металлов (II,III), и фторометаллаты (II) калия и рубидия.

Практическая значимость работы. Полученные данные, приведенные в настоящей работе, могут служить справочными данными и дают возможность расширить информацию о способности Mn, Co, Ni, Zn, Cu, Cr, Fe к дегидратации, сольватации и комплексобразованию в среде муравьиной кислоты. Разработанные методы могут применяться для получения двойных и комплексных фторидов 3d - металлов с заранее заданными свойствами.

Синтезированные двойные и комплексные фториды 3d - переходных металлов, как перспективные, оптические и магнитные материалы, так и мягкие фторирующие агенты, пригодные для получения фторсодержащих органических соединений. Синтезированные безводные фториды и фторометаллаты щелочных металлов могут быть использованы как сенсбилизаторы и активаторы для создания детекторов памяти и инфракрасных детекторов. Безводные двойные и комплексные фториды 3d - металлов (II,III) с фторидами щелочных металлов полученные предложенным способом можно применять для выращивания их монокристаллов без использования фторирующей атмосферы.

Публикация. По результатам исследования опубликовано 8 статей и 5 тезисов докладов

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: ежегодных научно-практических конференциях Худжандского государственного университета имени академика Б. Гафурова (Худжанд 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2015, 2016, 2017); Республиканской конференции «Актуальные проблемы преподавания естественных и технических наук в средних и высших школах (Худжанд 2010); Международной научно - практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования

технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе 2011). Республиканской научно-практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане» (Худжанд 2012); Республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях республики Таджикистан» (Душанбе 2015).

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и вывода, общим объёмом 120 страниц текста и список литературы рисунков и приложений из 21 таблиц.

ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ФТОРИДОВ 3 - d ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (II, III) И ИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (Литературный обзор)

Фториды 3d - переходных металлов (II, III) синтезируют твердофазным и гидрохимическим методом. Гидрохимические методы получения этих фторидов продуктивны. Для синтеза фторидов 3d - переходных металлов (II, III) широко используется метод, основанный на растворении карбонатов или гидрокарбонатов соответствующих металлов во фтористоводородной кислоте.

Однако при этом образующиеся фториды этих металлов в водных растворах выпадают в виде кристаллогидратов, которые при термической обработке подвергаются пирогидролиту и загрязняются кислород содержащими примесями. Безводные фториды так же можно получить, обезвоживанием используя фторирующую атмосферу, но при этом процесс синтеза усложняется. Безводные фториды можно получить твердофазным методом синтеза, при высоких температурах взаимодействием фторирующих агентов с очищенными металлами, или оксидами гидроксидами солями 3d - переходных металлов (II, III). Можно использовать в качестве фторирующего агента жидкий и газообразный фтористый водород, фтор и гидрофторид аммония, фториды галогенов, серу и углерод. Однако применение этого метода требует сложных и дорогостоящих аппаратных оформлений, которые работают при высоких температурах в агрессивной фторирующей атмосфере.

1.1. Синтез и физико-химические свойства фторидов 3d - переходных металлов (II) (Mn, Co, Ni, Cu и Zn)

В работах [1-3] описаны способы получения фторида марганца (II) твердофазным и гидрохимическим методом. Выпаривание насыщенного раствора фторида марганца (II) над концентрированной серной кислотой приводит к выделению осадка тетрагидрата фторида марганца (II) [1]. Тетрагидрат фторида марганца не устойчив и четыре молекулы воды легко удаляются на воздухе. Авторы [2] пришли к выводу, что тетрагидрат фторида марганца (II) не может

существовать как индивидуальное соединение. Однако, авторы [4] описали условия образования и существования этого тетрагидрата.

Авторами [1,2,5] предложено синтез фторида кобальта гидрохимическим методом, в результате которого кристаллизуется в качестве твердой фазе тетрагидрат фторида кобальта (II). Кристаллический безводный фторид кобальта (II) можно синтезировать при температуре 400 - 500 °С в результате взаимодействия CoCl_2 , CoO , или кристаллогидрата фторида кобальта (II) с фтористым водородом. Также плавлением аморфного фторида кобальта (II) при нагревании до 1000 °С в среде фтористого водорода можно получить кристаллический безводный фторид кобальта (II). Авторами [8] указано, что с использованием гидрохимического метода синтеза фторида никеля (II) образуется тетрагидрат фторида никеля (II). В работах [1,2,7,9,10] описаны условия образования безводного фторида никеля (II).

При взаимодействии соединений меди (II), с фторирующими агентами согласно [1,2] образуется фторид меди (II). Авторами [11] указано, что $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuF_2 в системе $\text{CuF}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 0,10 и 25 °С, образуются в зависимости от концентрации фтористого водорода. В литературе известно синтез безводного CuF_2 , который синтезируют путём взаимодействия солей Cu (II) с плавиковой кислотой или SF_4 и разложением трифторацетата меди [12,13].

Для получения фторида цинка (II) [1,2,6] широко используется растворение его солей в HF. Безводный ZnF_2 согласно [1,2,14,15,16] можно синтезировать следующими путями.

- фторирование металлического Zn , ZnO , ZnBr_2 и ZnS с фтором;
- взаимодействие фтористого водорода при 400-900 °С металлического Zn или ZnCO_3 (II);
- взаимодействие ZnO или $\text{ZnF}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ с NH_4F или $\text{NH}_4\text{F} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$;
- взаимодействие металлического Zn с SF_6 при 750-760 °С;
- разложение $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ при 340°C и $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ в атмосфере инертного газа (аргон);

Физико-химические свойства фторидов 3d - переходных металлов (II)

Фторид марганца (II) кристаллическое вещество, розового цвета, параметры тетрагональной решетки, $a = 4.87\text{\AA}$, $c = 3.31\text{\AA}$, парамагнетик, температура плавления $856\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2], $897 \pm 10^{\circ}\text{C}$ [18]. Данное соединение при высокой температуре и давлении подвергается разнообразным превращениям полиморфного характера [2,18]. В ИК - спектре $\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы поглощения валентного и деформационного колебания воды в области 3300 см^{-1} и 1640 см^{-1} соответственно. Зафиксированные в области $650\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ можно относить колебаниям $\text{Mn} - \text{O}$ что свидетельствуют о координации H_2O вокруг центрального атома металла комплексообразователя. В ИК-спектре $\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и в ИК-спектре MnF_2 наблюдаются полосы поглощения валентного колебания $\text{Mn} - \text{F}$ в области $500 - 550\text{ см}^{-1}$ соответственно [19].

Фторид марганца (II) не растворяется в органических растворителях, очень незначительно растворяется в воде и хорошо в неорганических кислотах. Фторид марганца (II) в присутствии карбонатов щелочных металлов при высоких температурах разлагается. Также разлагается в присутствии минеральных кислот, таких как серная и хлорная кислота [1,20]. Безводный фторид марганца (II) при нагревании на воздухе до $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ подвергается пирогидролизу в результате чего образуется оксифторид марганца. Следует, отметить, что при $700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ переходит в оксид марганца (III). В среде бескислородного водяного пара при $400 - 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, образует оксид марганца (II). В атмосфере сухого кислорода или озона фторид марганца (II) не подвергается изменениям до $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ превращается в Mn_2O_3 [21]. Фторид марганца (II) в атмосфере NO остаётся неизменённым до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [22]. Авторы [21,23] исследовали взаимодействие фторида марганца (II) при нагревании с галогенами, азотом и серой. При взаимодействии фторида марганца (II) с гидразином образуются сольваты состава $\text{MnF}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ и $\text{MnF}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$.

Авторами [22,23] указано, что гидролиз MnF_2 в присутствии влажного N_2 начинается при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и заканчивается при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Фторид кобальта (II) кристаллическое вещество, розового цвета, параметры тетрагональной решетки, $a = 4.7 \text{ \AA}$ $c = 3.19 \text{ \AA}$ [18] парамагнетик, $t_{\text{пл}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ [1,2]. Тетрагональная структура CoF_2 в результате нагревания до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ и давления 9000 кПа переходит в ромбическую форму [1,2]. Интенсивные полосы поглощения зафиксированы в ИК – спектре $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в области $2800 - 3700 \text{ см}^{-1}$ [19]. Полосы поглощения при $630, 750$ и 840 см^{-1} свидетельствуют о наличие координированной воды кристаллогидрата $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полоса поглощения в области $500 - 550 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CoF_2 относятся к валентным колебаниям $\text{Co} - \text{F}$ связей.

Фторид кобальта (II) хорошо растворяется в неорганических кислотах, и плохо растворим в воде. В работе [1] приводятся следующие данные, по растворимости фторида кобальта (II) $1.36; 1.33$ и $1.39 \text{ мас.}\%$, а по данным [24] растворимость имеет величину $1.42 \text{ мас.}\%$. Тетрагидрат фторида кобальта при нагревании на воздухе подвергается гидролизу с образованием гидроксофторида со структурой рутила [24]. По данным [25] при $278 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит дегидратация $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При повышении температуры выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется оксифторид кобальта. Безводный фторид кобальта (II) легко подвергается гидролизу в среде влажного инертного газа, при температуре $500-600 \text{ }^\circ\text{C}$. В атмосфере воздуха при температуре $300-400 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется оксифторид, который при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ превращает в Co_3O_4 [26].

При нагревании до $400-550 \text{ }^\circ\text{C}$ с водяным паром, не содержащий кислород фторид кобальта (II) превращается в оксид кобальта (II). Фторид кобальта (II) при температурах $300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ неустойчив в атмосфере хлора и полностью превращается в хлорид кобальта [23].

Фторид никеля (II) кристаллы зеленовато – желтого цвета, парамагнетик [1,2]. Данное соединение имеет тетрагональную решетку с параметрами, $a=4.65 \text{ \AA}$, $c=3.08 \text{ \AA}$ [27]. Следует, отметить, что данная модификация при давлении 9000 кПа и температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в ромбическую решетку с параметрами: $a=4.56 \text{ \AA}$, $b=4.77 \text{ \AA}$, $c = 3.07 \text{ \AA}$ [1].

По данным [8] термическое обезвоживание протекает в три стадии с образованием следующих соединений $\text{NiF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiOHF} \cdot 3\text{NiF}_2$ и смеси NiF_2 и NiO . Авторы [25] считают, что полная дегидратация происходит при 166°C дальнейшее повышение температуры, способствует образованию оксифторида. Фторид никеля (II) при $300 - 400^\circ\text{C}$ взаимодействует с сухим хлором, образуя хлорид никеля (II) [28], с парами серы взаимодействует лишь с поверхности, в результате чего образуется смесь фторида и сульфида никеля. Дифторид никеля не взаимодействует с оксидом азота (II) до 700°C [23], однако по данным авторов [29] при взаимодействии этих соединений образуется $\text{NiF}_2 \cdot \text{NO}$.

Фторид меди (II) кристаллы зеленого цвета, параметры моноклинной решетки, $a = 3.307 \text{ \AA}$, $b = 4.546 \text{ \AA}$, $c = 4.599 \text{ \AA}$, $\beta = 96.57^\circ$. Температура плавления 832.02°C [1,2]. CuF_2 свойственно две полиморфных модификаций. По данным [17,30] фазовые переходы противоречивы, и находятся при температуре 606°C [30] и 760°C [17] соответственно. При более высоких температурах и давлениях полиморфное превращение не наблюдается [23].

Фторид меди (II) устойчив в воздухе до 150°C и далее при повышении температуры наблюдается образование оксифторида меди (II) [25]. По данным [31] малое количество фторида меди (II) получают при нагревании $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в вакууме. Фторид меди (II) в присутствии фтористого водорода взаимодействует с хлором [32].

Фторид цинка (II) – белое кристаллическое вещество [27], магнитное свойство не имеет [1,2], $t_{\text{пл}} = 920 \pm 10^\circ\text{C}$ [17], $t_{\text{кп}} = 1500^\circ\text{C}$ [6]. Безводный фторид цинка (II) при высоких температурах и давлениях претерпевает фазовый переход [17,32]. По данным [33] при давлении более 10000 кПа и комнатной температуре ZnF_2 подвергается полиморфному переходу. Авторами [34] указано, что кристаллогидрат фторида цинка имеет две полиморфных модификаций. В выше названных модификациях центральный атом металла имеет октаэдрическое окружение из четырёх молекул воды, и двух атомов фтора. В молекуле этой комплексной соли наблюдается водородная связь между атомами фтора и

атомами кислорода других октаэдр. По результатам [35] наблюдается взаимодействие между молекул за счёт сильных водородных связей $O - H \dots F$.

Фторид цинк (II) плохо растворяется в воде и в безводном фтористом водороде, растворяется в неорганических кислотах, аммиаке. По результатам [1,2] данная соль в аммиаке не растворяется. При повышении температуры фторид цинк (II) подвергается гидролизу в атмосфере воздуха и влажного инертного газа. Пирогидролиз особенно легко протекает при нагревании кристаллогидрата фторида цинка (II) в результате чего образуется гидроксофторид цинка (II) $ZnOHF$ [1]. Гидроксофторид цинка (II) устойчив до температуры $390\text{ }^{\circ}\text{C}$. При повышении температуры переходит в ZnO . При дегидратации $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ в результате пирогидролиза образуется некоторое количество ZnO .

1.2. Синтез и физико-химические свойства фторидов 3d-переходных металлов (III) (Cr и Fe)

При использовании гидрохимического метода синтеза образуются кристаллогидраты фторида хрома (III). В литературе описано существование шести кристаллогидратов фторида хрома (III): $CrF_3 \cdot 9H_2O$, $CrF_3 \cdot 6H_2O$, $CrF_3 \cdot 5H_2O$, $CrF_3 \cdot 4H_2O$, $CrF_3 \cdot 3,5H_2O$ и $CrF_3 \cdot 3H_2O$. Девяти гидрат фторида хрома (III) можно получить, при взаимодействии солей хрома (III) и фторидов при низких температурах.[1,36]. Пентагидрат фторида хрома (III) можно получить при взаимодействии сульфата хрома (III) и фторида аммония. Растворение CrO_3 в среде плавиковой кислоты с участием спирта или глюкозы – как восстановитель приводит к образованию тригидрата фторида хрома (III) [1,37]. При высаливании фторида хрома (III) из насыщенного раствора этанолом выделяется гидрат состава $CrF_3 \cdot 3,5H_2O$ [1]. Основные методы получения безводного фторида хрома (III) подробно описаны в работах [1,69].

Фторид железа (III) образует три кристаллогидрата: $CrF_3 \cdot 9H_2O$, $CrF_3 \cdot 3,5H_2O$ и $CrF_3 \cdot 3H_2O$ [39]. Кипячение гидроксида или оксида железа (III) во фтороводородной кислоте с последующей сушкой продукта над H_2SO_4 или $CaCl_2$, приводит к образованию $FeF_3 \cdot 3,5H_2O$ [2]. Однако авторы [39] считают, что в этих

условиях образуется девяти гидрат фторида хрома (III). Взаимодействие гидроксида железа с 40%-ой фтористоводородной кислотой приводит к образованию три гидрата фторида железа (III). [1] Монокристаллы фторида железа (III) и тригидрат фторида железа (III) можно синтезировать при температуре 380-400 °С и при давлении 100-200 кПа в среде растворителей. Чистота образующихся монокристаллов фторида железа (III) сильно зависит от условий гидротермального синтеза [40].

Безводный фторид железа (III) образуется:

- при фторировании железа с фтором [2,41];
- при нагревании хлорида железа (II) в среде фтора до температуры 200-300 °С [1,2];
- в результате дегидратации тригидрата фторида железа (III) при температуре 600-650 °С в атмосфере фторида серы (VI);
- в результате взаимодействия оксида железа (III) с фторидом серы (VI) при температуре 710 °С [10];
- в результате дегидратации тригидрата фторида железа (III) жидким фтористым водородом с последующим прокаливанием [1,42];
- при взаимодействии растворов солей железа (II) с фтористоводородной кислотой в присутствии окислителя (O₃) [43].

Физико-химические свойства фторидов хрома (III) и железа (III)

Кристаллы фторида хрома (III) имеют зеленый цвет, парамагнитны, которые при температуре 210 °С становятся ферромагнитными [1,2]. Параметры гексагональной решетки безводного фторида хрома (III) $a = 5.264 \text{ \AA}$, $c = 4.663 \text{ \AA}$ [27,37]. Безводный фторид хрома (III) плавится при температуре выше 1000 °С и подвергается сублимации при 1100-1200 °С [2].

Фторид хрома (III) не растворяется в органических растворителях и аммиаке [1], плохо растворяется в воде: 3.64 мас.% при 10 °С [1,2], 2.83 мас.% при 0 °С, 3.75 мас.% при 25 °С, [44]. Взаимодействие фторида хрома (III) с водородом, или металлическим магнием приводит к образованию металлического хрома. При взаимодействии с кислородом воздуха образуется Fe₂O₃ [1]. Фторид хрома (III)

взаимодействует с фтором при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием пента фторида хрома [46]. Фторид хрома (III) взаимодействует с оксидами бария и цезия, в результате чего образуются фториды бария и цезия [47].

Фторид железа (III) зеленоватые [1], блестящие ярко зеленые [47] кристаллы, параметры гексагональной решетки, $a=7.73\text{ \AA}$, $c=3.73\text{ \AA}$ [1], температура плавления $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полиморфный переход у безводного FeF_3 происходит при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [42]. В ИК - спектре $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ полосы поглощения при 3370 см^{-1} , 1670 см^{-1} и 530 см^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям молекулы воды и валентным колебаниям $\text{Fe} - \text{F}$ связей, соответственно. По данным авторов [48] наличие полос поглощения в области $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о существовании координационно связи воды. В низко частотных областях ИК-спектра наблюдается смещение полос поглощения валентных колебаний воды, указывающий о наличие водородной связи $\text{O} - \text{H} \dots \text{F}$. Анализ литературных данных по растворимости фторида железа (III) в воде противоречивы. Отметим, что в 100г насыщенного раствора имеется 0.09 г [2], 5.52 г [1] и 5.63 г [49] фторида железа (III). Данные авторов [1,49], по-видимому, относятся к растворимости $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. По данным [21,42], безводный фторид железа (III) при высоких температурах подвергается пирогидролитизу, в результате образуется оксифторид железа. Однако авторы [50] считают, что в результате этого процесса образуются $\text{FeO}(\text{OH})\text{F}$ и $\text{FeO}(\text{OH})\text{F}$. При красном калении фторид железа (III) взаимодействует с HCl , H_2S , парами воды, не взаимодействует с парообразным бромом, йодом, серой и аммиаком. Взаимодействие между аммиаком и трифторидом железа приводит к образованию $\text{Fe}_4\text{N}_5\text{F}_3$. [51]. Фторид железа (III) не взаимодействует с хлором до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и не входит в химическую реакцию с кипящими минеральными кислотами, в том числе с дымящей H_2SO_4 [42]. Фторид железа (III) вступает в реакцию с гидроксидами щелочных металлов, где образуется гидроксид железа (III) [1].

1.3. Синтез и физико-химические свойства фторокомплексов 3-d переходных металлов (II) (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) со щелочными металлами

Комплексные соединения дифторида марганца (II) с фторидами щелочных металлов с общей формулой $MMnF_3$ синтезируются твердофазным и гидрохимическим методом. Авторы [51] при изучении двойных систем $MF - MnF_2$ где $M = Na, K, Rb, Cs$ выявили области существования кристаллического вещества состава $MMnF_3$ и M_2MnF_4 , а в двойной системе $NaF - MnF_2$ образуются следующие соединения $NaMnF_3$ и $NaMn_2F_5$.

Нагревание эквимольных смесей KHF_2 и MnF_2 при 1050-1130 °С и дальнейшее медленное понижение температуры сопровождается образованием $KMnF_3$. Этим методом можно синтезировать трифтороманганаты (II) рубидия и цезия.[53]

При взаимодействии водных растворов $MnCl_2$ или MnF_2 с фторидами щелочных металлов ($M=Na, K, Rb$ и Cs) образуются $MMnF_3$ [1,2]. Смешивание фторидов щелочных металлов с метанольными растворами $MnBr_2$ приводит к образованию трифтороманганатов (II) щелочных металлов [62]. Авторами [58] обнаружено бледно-розовые кристаллы $MMnF_3 \cdot H_2O$, которые образуются в результате взаимодействия MHF_2 ($M = Na, K, Rb, Cs$) с $KMnO_4$ в горячей воде с последующим добавлением $N_2H_4 \cdot H_2O$. Авторы [20] установили, что в системе фторид натрия - фторид марганца (II) - вода образуются соединения состава $Na_xMn_{1-x}F_{2-x}$. В результате взаимодействия в системе $KF-MnF_2-H_2O$ авторами [55,57] было обнаружено образование комплексного соединения состава $KMnF_3$.

В системе фторид рубидий – фторид марганца (II) –фтористый водород – вода образуются $RbMnF_3 \cdot H_2O$ и Rb_2MnF_4 [56,57]. В системе $CsF-MnF_2-HF-H_2O$ отмечено образование следующих соединений $CsMnF_3 \cdot H_2O$ и $Cs_2MnF_4 \cdot 2H_2O$ [56,57,58].

Авторами [60-62] установлено, что при взаимодействии уксуснокислых растворах MnF_2 и MF , где M - щелочные металлы образуются фтороманганаты (II) состава $MMnF_3, nMMnF_3 \cdot mMF$.

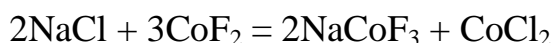
Соединения MMnF_3 плавятся конгруэнтно, а соединения M_2MnF_4 – инконгруэнтно. По данным [70] из комплексных соединений типа MMnF_3 наиболее термически устойчивыми являются KMnF_3 и RbMnF_3 , а термическая устойчивость тетрафтороманганатов (II) щелочных металлов увеличивается в ряду от иона калия к иону цезия.

В таблице 1.1 приведены физико-химические параметры три- и тетрафтороманганатов (II) щелочных металлов.

Таблица 1.1

№	Соединение	Тип структуры	Симметрия решетки	Параметры элементарных ячеек, Å'	Температура плавления, °С
1	NaMnF_3	Перовскит	кубич. [64]	$a = 4.186$ [64]	705 ± 10 [27]
2	NaMnF_3	Перовскит	ромбич. [65]	$a = 5.784$ [65] $b = 8.00$ [65] $c = 5.548$ [65]	762 [63]
3	KMnF_3	Перовскит	кубич. [66]	$a = 4.07$ [66]	973 ± 10 [27]
4	KMnF_3	Перовскит	тетраген. [68]	$a = 5.894$ [68] $c = 8.384$ [68]	1032 [52]
5	RbMnF_3	Перовскит	кубич. [65]		947 [27] 986 [52]
6	CsMnF_3	BaTiO_3	гексагон. [69]	$a = 6.24$ [52] $c = 5.23$ [53]	780 [52]
7	K_2MnF_4	K_2MgF_4	тетрагон. [65]	$a = 4.17$ [65] $c = 13.22$ [65]	795 [65]
8	Rb_2MnF_4	K_2MgF_4	тетрагон. [65]		796 [52]
9	Cs_2MnF_4	K_2MgF_4	тетрагон. [65]		620 ± 10 [27] 725 [52]

При взаимодействии фторида кобальта (II) с водными растворами NaF и KF образуются соединения состава $\text{NaCoF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCoF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно [1,2]. В работе [54] показано, что при взаимодействии CoBr_2 и MF где М-натрий, калий, рубидий и цезий в среде метилового спирта образуется MCoF_3 . Следует отметить, что в результате взаимодействия CoBr_2 с CsF образуются CsCoF_3 и CoCl_2 . Авторы [70] с помощью обменной реакции получили комплексное соединение состава NaCoF_3 .



Таким же способом можно синтезировать трифторокобальтаты (II) щелочных металлов [71].

Авторами [72] при изучении системы фторид калия - фторид кобальта (II) обнаружено образования $KCoF_3$, $KCoF_4$ и $KCoF_5$. Трифторокобальтат (II) калия $KCoF_3$ образуется при нагревании эквимольных смесей KHF_2 и CoF_2 до 1050–1130 °С и медленным охлаждением сплава [53]. Авторами [73] установлено, что при взаимодействии NH_4CoF_3 и KHF_2 в отсутствие воздуха или в среде аргона путем спекания можно получить $KCoF_3$ и K_2CoF_4 . Авторами [74] получены тетрафторокобальтаты (II) состава $MCoF_4$ (II), где М - щелочные металлы, фторированием трихлоркобальтатов соответствующих щелочных металлов с фтором при 250 – 500 °С. Следует отметить, что $MCoF_3 \cdot H_2O$ и $M_2CoF_4 \cdot 2H_2O$, можно получить при взаимодействии CoF_2 и MF , где М - щелочные металлы, в водной среде [75,76]. Авторами [60,77] изучена взаимодействие CoF_2 с MF где М – щелочные металлы в среде CH_3COOH и установлено образования соединения состава $MCoF_3$ и $nMCoF_3 \cdot mMF$.

На основании литературных данных в таблице 1.2 приведены некоторые физико-химические параметры фторокобальтатов (II) щелочных металлов.

Таблица 1.2

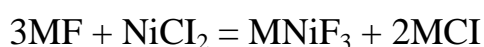
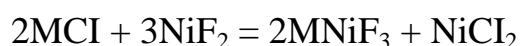
Физико-химические параметры фторокобальтатов (II) щелочных металлов

№	Соединение	Тип Структуры	Симметрия решётки	Параметры элементарных ячеек, Å			Температура плавления, °С
				А	в	с	
1	$NaCoF_3$	Перовскит	ромбич. [65]	5.61[78]	7.69[78]	5.43[78]	
2	$KCoF_3$	Перовскит	кубич. [27]	4.06[27,]			975+5[27]
3	$RbCoF_3$	Перовскит	кубич. [27]	4.14[65]			1032[72]
4	$CsCoF_3$	$BaRuO_3$	гексагон [79]	6.19 [79]		22.91[79]	

Литературные данные относительно взаимодействия фторида никеля (II) с MF (М - щелочные металлы) в водных растворах противоречивы. По данным [1] в результате растворения фторида никеля (II) в растворах фторида натрия или фторида калия можно получить фазы переменного состава. Однако, авторы [2] считают, при взаимодействии выше указанных соединений образуются двойные фториды состава $NaNiF_3 \cdot H_2O$ и $KNiF_3 \cdot H_2O$. Авторы [80] утверждают, что при взаимодействии $NiCl_2$ и KF в соотношении 1:3 в воде образуется комплексное

соединение три фтороникелат (II) калия. Растворением ацетата никеля (II) в 40%-ном фтористоводородной кислоте с последующим добавлением фторида натрия или фторида калия авторы [81] получили комплексные фториды состава $\text{NaNiF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNiF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Авторы [54] утверждают, что при взаимодействии NiBr_2 с NaF_2 и KF_2 в среде метилового спирта в качестве твёрдой фазы синтезируется соединение состава NaNiF_3 и KNiF_3 соответственно. Путём обменных реакций авторы [70,71] получили комплексные фториды состава MNiF_3 , где $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs .



При нагревании стехиометрических смесей фторида никеля (II) с LiF и MHF_2 , $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ образуются соответствующие три и тетрафтороникелаты [82].

Авторы [58,83] утверждают, что в системах $\text{MF-NiF}_2\text{-H}_2\text{O}$, где $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ в зависимости от концентрации фторидов щелочных металлов образуются комплексные соединения состава $\text{MNiF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_2\text{NiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В системах $\text{MF-NiF}_2\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ установлены образования комплексных соединений состава MNiF_3 и фазы переменного состава $n \text{MNiF}_3 \cdot m \text{MF}$ [84,85,86].

В таблице 1.3 приведены физико-химические параметры фтороникелатов (II) щелочных металлов.

Таблица 1.3

Физико-химические параметры фтороникелатов (II) щелочных металлов

№	Соединение	Тип Структуры	Симметрия решетки	Параметры элементарных ячеек, Å			Температура плавления, °C
				A	b	C	
1	NaNiF_3	Перовскит	ромбич. [87]	5.53[78]	7.69[78]	5.37[78]	1040[27]
2	KNiF_3	Перовскит	кубич. [53]	4.008[53] 4012[65]			1000 ⁺ -10[27] 1130 [7]
3	RbNiF_3	BaTiO_3	гексагон.[79]	5.843[79]		14.3[79]	984 ⁺ -5[27]
4	CsNiF_3	BaTiO_3	гексагон. [79]	6.235 [53]		5.225 [53.79]	
5	K_2NiF_4		тетрагон.[1]	4.00 [1]		13.06 [1]	930[1]

Согласно теории групп для соединения KNiF_3 в ИК спектре активны валентные, деформационные и решеточные колебания. К этим колебаниям

соответствуют полосы поглощения при 446, 255 и 153 см^{-1} соответственно [88]. В ИК-спектре M_2NiF_4 , где МК, Rb валентному колебанию Ni–F связей соответствует 450 см^{-1} , а полоса поглощения в области 150 см^{-1} обусловлена колебанием ионов калия относительно октаэдра [89].

Нагревание стехиометрических смесей фторида меди (II) с фторидами или гидрофторидами щелочных металлов приводит к образованию комплексных фторидов состава MCuF_3 и M_2CuF_4 [90]. Образование комплексного соединения состава KCuF_3 и K_2CuF_4 обнаружены авторами [91] при изучении системы $\text{KF-CuF}_2\text{-BiF}_3$. Взаимодействие CsCuCl_3 при 400 °С с фтором приводит к образованию CsCuF_3 [92], а в результате взаимодействия CuF_2 и CsF_2 в среде инертного газа, при 500 °С синтезируется Cs_2CuF_4 [93].

В таблице 1.4 приведены физико-химические параметры фторокупратов (II) некоторых щелочных металлов.

Таблица 1.4

Физико-химические свойства фторокупратов (II) некоторых щелочных металлов

№	Соединение	Тип структуры	Симметрия решётки	Параметры элементарных ячеек, Å		
				A	b	c
1	KCuF_3	KBrF_4	тетрагон.[94]	4.14 [94]		7.85 [94]
2	CsCuF_3	KBrF_4	тетрагон.[54]	5.85 [92]		12.04 [92]
3	K_2CuF_4	K_2NiF_4	тетрагон.[95]	4.145 [95]		12.72 [95]
4	Cs_2CuF_4		тетрагон.[93]	6.234 [93]		28.06 [93]

В работах [96-98] взаимодействием CuF_2 с фторидами щелочных металлов в зависимости от концентраций последних получены соединения MCuF_3 и фазы переменного состава $n\text{MCuF}_3 \cdot m\text{MF}$.

В монографии [1] изучено, что в системе $\text{MF-ZnF}_2\text{-H}_2\text{O}$ где $\text{M} = \text{Na}$ и K при 25 °С и 50 °С образуются фазы переменного состава.

Авторы [99] установили, что при 25 °С в системах $\text{RbF-ZnF}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CsF-ZnF}_2\text{-H}_2\text{O}$ синтезируются гидратированные фтороцинкаты состава $\text{RbZnF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbZnF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsZnF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В работе [100] приведены данные, по исследованию

системы LiF-ZnF_2 , где сверхбыстрым охлаждением жидкой смеси LiF-ZnF_2 получили кристаллы Li_2ZnF_4 .

По данным [101] в системе фторид натрия - дифторида цинка образуется соединения трифтороцинкат (II) натрия, а в системах фторид калия - дифторид цинка и фторид рубидия - дифторид цинка образуются соединения RbZnF_3 , Rb_2ZnF_4 , KZnF_3 , K_2ZnF_4 соответственно. В системе CsF-ZnF_2 кроме указанных соединений образуется и CsZn_2F_5 . При растворении стехиометрических смесей K_2CO_3 и ZnO во фтористоводородной кислоте и с последующим фторированием образовавшегося соединения, в результате нагревания до 480-600 °С можно получить KZnF_3 [102].

В результате взаимодействия фторида цинка с MF , где М-щелочные металлы в уксуснокислых растворах образуются соединения состава $n\text{MZnF}_3$ и фазы переменного состава $n\text{MZnF}_3$ и $m\text{MF}$, где М- щелочные металлы [84].

В таблице 1.5 приведены и физико-химические параметры фтороцинкатов (II) щелочных металлов.

Таблица 1.5

Физико-химические свойства фторокупратов (II) некоторых щелочных металлов

№	Соединение	Тип Структуры	Симметрия решетки	Параметры элементарных ячеек, Å			Показатели преломления
				a	b	c	
1	NaZnF_3	Перовскит	ромбич. [78]	5.40[78]	5.57[78]	7.74[78]	
2	KZnF_3	Перовскит	кубич. [54]	4.06[54]			1.48 [54]
3	$\text{RbZnF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Перовскит	кубич. [17]				1.49 [17]
4	$\text{RbZnF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		кубич. [17]				1.514 [17]
5	K_2ZnF_4		кубич. [54]	4.12 [54]			

1.4. Синтез и физико-химические свойства фторокомплексов 3-d переходных металлов (III) (Fe и Cr) со щелочными металлами

Фторохроматы (III) различного состава образуются как в растворах, так и в расплавах. В работах [1,103,104,105] имеются данные по исследованию систем $\text{MF-CrF}_3\text{-H}_2\text{O}$, где М - щелочные металлы. По данным авторов [103], безводные пента и гексафторохроматы (III) натрия, можно получить в результате

взаимодействия в системе фторид натрия - фторид хрома (III) - вода. Однако авторы [106] считают, что в данной системе образуется соединение состава $\text{Na}_{2,5}[\text{CrF}_{5,5}] \cdot \text{aq}$.

В литературе данные об образовании количеств соединений в системе фторид калия - фторид хрома (III) - вода противоречивы. В данной системе образуются K_2CrF_5 [104], также $\text{K}_3\text{CrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [106].

В системе фторид хром (III) – фторид рубидий - вода отмечено образование гидратированного пентафторохромата (III) рубидия $\text{Rb}_2\text{CrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В системе $\text{CsF}-\text{CrF}_3-\text{H}_2\text{O}$ образуются $\text{Cs}_2\text{CrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Cs_3CrF_6 [105].

Гидратированные пентафторохроматы (III) щелочных металлов состава $\text{M}_2[\text{CrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ также можно получить при взаимодействии CrO_3 и MF в 40%-ной фтористоводородной кислоте в присутствии восстановителя-формальдегида [107].

В литературе имеются данные [108,109] об образовании фторохроматов в двойных системах $\text{MF}-\text{CrF}_3$, где M - щелочные металлы. В двойной системе фторид литий - фторид хрома (III) отмечено образование одного комплексного соединения состава Li_3CrF_6 . Гексафторохромат (III) лития образуется также при нагревании стехиометрических смесей CrF_3 и LiF до 600-800 °С в атмосфере аргона.

По данным авторов [109] комплексные соединения NaCrF_4 , $\text{Na}_5\text{Cr}_3\text{F}_{14}$ и Na_3CrF_6 образуются при взаимодействии $\text{NaF}-\text{CrF}_3$. При изучении системы $\text{KF}-\text{CrF}_3$ авторами [108] были отмечены образования комплексных фторидов состава K_3CrF_6 , K_2CrF_5 , KCrF_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$.

В системе $\text{RbF}-\text{CrF}_3$ установлено образование следующих комплексных фторидов состава RbCrF_4 , $\text{Rb}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$, $\text{Rb}_7\text{Cr}_6\text{F}_{25}$ и Rb_3CrF_6 [108]. В системе $\text{CsF}_3-\text{CrF}_3$ образуются три комплексных фторидов состава CsCrF_4 , $\text{Cs}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ и Cs_3CrF_6 [38]. MCrF_4 (III) где M - щелочные металлы, синтезируются также при взаимодействии фторидов щелочных металлов и фторида хрома (III), в атмосфере аргона, или при 600-1000 °С в вакууме [110]. По данным [111] при смешивании трифторид хрома (III) и KF (соотношение 1:3) образуется K_3CrF_6 . Комплексные

соли состава $K_2[CrF_5] \cdot H_2O$, $Rb_2[CrF_5] \cdot H_2O$, $Cs_2[CrF_5] \cdot H_2O$ растворяются в H_2O конгруэнтно, а M_3CrF_6 инконгруэнтно.

В работе [112,113,114] авторами при взаимодействии фторида хрома (III) с фторидами щелочных металлов в зависимости от концентраций последних в уксусной кислоте получены комплексные фторохроматы (III) щелочных металлов состава M_2CrF_5 и M_3CrF_6 .

Комплексные фториды состава M_3CrF_6 , M_2CrF_5 и $MCrF_4$ ($M = Li, Na, K, Rb$ и Cs) плавятся конгруэнтно [108,115,116]. В ИК-спектрах фторохроматов $M_2[CrF_5 \cdot H_2O]$ имеются полосы поглощения в области $545-515 \text{ см}^{-1}$ обусловленные валентным колебанием Cr-F связей, а также в области 3110 и 1640 см^{-1} , валентным и деформационным колебаниям молекул H_2O соответственно [107].

В таблице 1.6 приведены физико-химические параметры фторохроматов (III) щелочных металлов.

Таблица 1.6

Физико-химические параметры фторохроматов (III) щелочных металлов

№	Соединение	Тип структуры	Симметрия Решетки	Параметры элементарных ячеек, Å			Температура плавл. °C
				a	b	c	
1	Li_3CrF_6		ромбич.[108]	7.60[108]	8.35[108]	5.02[108]	852[108]
2	Na_3CrF_6	Криолит	монокл.[106]	5.46 [106]	5.68[106]	7.88[106]	1140[106]
3	$\alpha\text{-}K_3CrF_6$	Криолит	тетрагон.[108]	6.05 [108]		8.52 [108]	
4	$\gamma\text{-}K_3CrF_6$	Криолит	кубич. [108]	8.56 [108]			1275 [108]
5	Rb_3CrF_6	Криолит	тетрагон.[109]	6.27 [109]		8.94 [109]	1255 [109]
6	Cs_3CrF_6	Криолит	тетрагон.[38]	9.63 [38]		9.32 [38]	1162 [38]
7	K_2CrF_5		ромбич.[108]	7.37 [108]	12.84[108]	9.60 [108]	855 [108]
8	Rb_2CrF_5		ромбич.[117]	7.52 [117]	5.72 [117]	11.98[117]	

Комплексные фториды железа (III) с MF ($M = K, Rb$ и Cs) подобно фторохроматам можно синтезировать как в водной среде, так и в твердой фазе. В монографии [1] показано, что в системе $NaF\text{-}FeF_3\text{-}H_2O$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется комплексное соединение состава $5NaF \cdot 2FeF_3$ или Na_5FeF_{11} . Следует отметить, что в результате взаимодействия фторид натрия и трифторид железа в водной среде или в среде фтористоводородной кислоты, образуется гидратированное комплексное соединение состава $Na_2[FeF_5] \cdot H_2O$. В системе $KF\text{-}FeF_3\text{-}H_2O$ в

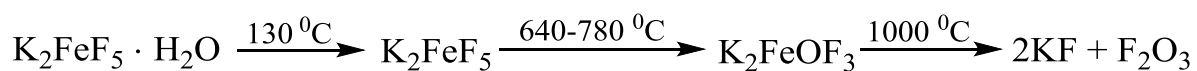
зависимости от концентрации фторида калия образуются три комплексных соединения $K_2FeF_5 \cdot H_2O$, $11KF \cdot 4FeF_3 \cdot 12H_2O$ и $K_3FeF_6 \cdot 3H_2O$.

В системе фторид рубидия - фторид хрома (III) - вода в виде кристаллов выпадает $Rb_2FeF_5 \cdot H_2O$. Повышение концентрации выше 30 мас.% приводит к образованию Rb_3FeF_6 [49].

Гексафтороферраты состава M_3FeF_6 ($M=Li, K, Rb$ и Cs) можно синтезировать твердофазным методом при нагревании соответствующих бинарных фторидов [118]. В работе [1] в системе $NaF-FeF_3$ образование комплексного соединения не обнаружено. Однако в работе [119] показано, что в парах над системой $NaF-FeF_3$ присутствуют молекулы NaF и $NaFeF_4$. По данным авторов [120] взаимодействие Na_2CO_3 и $(NH_4)_2FeF_5$ в среде фтора ($450^\circ C$) приводит к образованию Na_3FeF_6 . Соединение K_3FeF_6 можно получить фторированием гексацианоферрата (III) калия [121]. При повышении температуры фторида железа (III) и фторида калия до $700^\circ C$ образуется пентафтороферрат (III) калия [122]. Взаимодействие стехиометрических смесей фторида железа (III) с фторидом рубидия, или фторидом цезия при температуре $500-800^\circ C$ сопровождается образованием гексафтороферратов (III) соответствующих металлов и $M_3Fe_2F_9$ [123]. Кроме того Rb_2FeF_5 (III) можно получить при сплавлении фторида рубидия, фторида железа (III) при $650^\circ C$, с последующим охлаждением [124]. В работе [1] приведены условия образования фтороферратов $MFeF_4$ ($M=K, Rb, Cs$), K_2FeF_5 и $K_2Fe_5F_{17}$.

Авторами [45] изучены системы $MF-FeF_3-CH_3COOH-H_2O$ (M - щелочные металлы). В работе приведены методы образования пента - и гексафтороферратов (III) щелочных металлов состава M_2FeF_5 и M_3FeF_6 .

Авторами [1,125] изучено термическое поведение некоторых пентафтороферратов (III) щелочных металлов и литературные данные противоречивы. В работе [1] показано, что при повышении температуры $K_2FeF_5 \cdot H_2O$ сначала обезвоживается, затем распадается на бинарные фториды. Однако, согласно [125] соединение $K_2FeF_5 \cdot H_2O$ разлагается по следующей схеме:



Обезвоживание и разложение $\text{K}_3\text{FeF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает аналогично разложению $\text{K}_2\text{FeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По данным [45] нагревание гексафтороферратов (III) щелочных металлов выше 200-250 °С сопровождается пирогидроллизом продуктов с образованием оксифторидов.

В таблице 1.7 приведены физико-химические параметры фтороферратов (III) щелочных металлов.

Таблица 1.7

Физико-химические параметры фтороферратов (III) щелочных металлов.

№	Соединение	Тип Структуры	Симметрия Решетки	Параметры элементарных ячеек, Å			Плотность	Температура плавления, °С
				A	b	C		
1	$\alpha\text{-Na}_3\text{FeF}_6$	Na_3AlF_6	монокл. [118]	5.52 [118]	7.95 [118]	5.73 [118]	3.2 [118]	820+20 [118]
2	$\beta\text{-Na}_3\text{FeF}_6$	Na_3AlF_6	кубич. [1]	9.26 [1]				
3	$\alpha\text{-K}_3\text{FeF}_6$		тетрагон. [118]	8.59 [118]		8.66 [118]	2.20 [118]	
4	$\beta\text{-K}_3\text{FeF}_6$	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	кубич. [1, 179]	9.93 [1] 8.70 [118]			2.20 [118]	680 [118]
5	$\alpha\text{-Rb}_3\text{FeF}_6$		тетрагон. [118]	8.89 [118]		12.27 [118]		
6	$\beta\text{-Rb}_3\text{FeF}_6$		кубич. [1]	10.23 [1]			2.6 [1]	980+10 [1]
7	$\alpha\text{-Cs}_3\text{FeF}_6$		тетрагон. [118]	9.31 [118]		9.37 [118]		
8	$\beta\text{-Cs}_3\text{FeF}_6$		кубич. [1, 118]	10.46 [1] 9.16 [118]			3.3 [1]	930 +10 [118]
9	K_2FeF_5		ромбич. [126]	20.39 [126]	7.40 [126]	12.84 [126]	3.14 [126]	
10	Rb_2FeF_5		ромбич. [124]	7.54 [124]	5.79 [124]	11.48 [124]	4.05 [124]	
11	$\beta\text{-Na}_3\text{FeF}_6$		кубич. [179]	9.26 [1] 8.03 [118]				

Высокотемпературные модификации всех гексафтороферратов (III) щелочных металлов кроме Li_3FeF_6 , имеют кубическую структуру. Низкотемпературная модификация Na_3FeF_6 имеет моноклинную структуру.

Кубическая структура, либо кубическая с некоторым тетрагональным искажением гексафтороферратов калия, рубидия и цезия при нагревании исчезает. [116]

1.5. Заключение по литературному обзору

Анализ литературного обзора, по состоянию изученности синтеза фторидов 3d-переходных металлов (II,III) и их комплексных соединений с фторидами щелочных металлов показывает, что в настоящее время наиболее подробно изучены методы синтеза комплексных и бинарных соединений твердофазным методом. Также изучены диаграммы состояния двойных систем и водно - солевых систем фторидов 3d-переходных металлов (II,III) и фторидов щелочных металлов. Взаимодействие фторидов 3d - переходных металлов с степенью окисления 2+,3+ с фторидами щелочных металлов в органических не водных средах мало изучено. В литературе отсутствуют данные о взаимодействии фторидов 3d-переходных металлов (II,III) со щелочными металлами в среде органических кислот как муравьиная кислота.

В литературе также подробно не приведены способы синтеза безводных как двойных, так и комплексных фторидов 3d - переходных металлов (II,III) и фторидов щелочных металлов особой степени чистоты.

В связи с этим в данной работе нами изучено взаимодействие в системах фториды 3d-переходного металла (II,III) с фторидами щелочного металла, также совершенствование существующих и разработка новых методов синтеза безводных комплексных и двойных солей фторидов в среде муравьиной кислоты.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРИДОВ 3d – ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (II, III)

2.1. Синтез гидратированных фторидов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II), хрома (III) и железа (III), исходные вещества, методика эксперимента

Для синтеза фторидов 3d - переходных металлов (II, III) в качестве реагентов применяли фториды рубидия и цезия, дигидрофторид калия, $M(NO_3)_2$, MCl_2 , MF (где M - Mn, Co, Ni, Zn, Cu), $M(NO_3)_3$, MCl_3 , MF (где M - Fe, Cr), фтористый водород, и муравьиную кислоту. Все вещества, использованные для синтеза кроме фтористого водорода, имели классификацию марки ХЧ. Фтористоводородная кислота, использованная для синтеза, имела марку ОСЧ. Бинарные и комплексные соединения фторидов 3d-переходных металлов (II,III) синтезировали взаимодействием свежеприготовленных растворов соответствующих гидрокарбонатов $(MOH)_2CO_3$ с фтористоводородной кислотой.

В качестве физико-химических методов анализа нами было использовано пламенная фотометрия – для определения щелочных металлов [129], комплексометрия [127,128] - для определения 3d-переходных металлов, титриметрия [130]- для определения фтор – иона, алкалометрия - для определения муравьиной кислоты, ИК - спектроскопия, термический и рентгенофазовый анализ [131,132]

Синтез дифторидов марганца, кобальта, никеля, цинка, меди и трифторидов железа и хрома с использованием гидроксидов или оксидов соответствующих металлов не целесообразно. Так как эти оксиды или гидроксиды медленно взаимодействуют с 40 %-ной фтористоводородной кислотой, и реакция не доходит до конца.

С этой целью нами изучено реакция взаимодействия кристаллогидратов нитратов или хлоридов соответствующих металлов с фтористоводородной кислотой. Следует отметить, что хлор и нитрат – ионы трудно удаляются

промыванием. Кроме того длительное промывание осадка дистиллированной водой приводит к гидролизу образующихся фторидов, что следует повторного фторирования. В связи с тем, что при промывании наблюдается значительная растворимость полученных соединений в воде, наблюдается достаточная потеря полученного основного вещества.

Фториды 3d - переходных металлов (II, III) синтезировали растворением соответствующих свежесожденных гидрокарбонатов этих металлов во фтороводородной кислоте. Гидрокарбонаты 3d – переходных металлов (II, III) были получены взаимодействием карбоната аммония с нитратами или хлоридами этих металлов. Перед использованием исходные вещества были очищены методом перекристаллизации. Следует отметить, что в данном исследовании к очистки исходных веществ требуется особое внимание. Суть заключается не только на обеспечение необходимой чистоты, но и в основном в разработке новых доступных методов синтеза особо чистых веществ.

Особенность синтеза бинарных и комплексных фторидов выше указанных 3d-переходных металлов заключается в том, что насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ малыми количествами добавляли в насыщенные растворы нитратов или хлоридов этих металлов. Затем медленно нагревали и выдерживали некоторое время с целью разложения избыточной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и коагуляции частиц гидрокарбонатов. Полученный мелкодисперсный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, и с целью полного удаления нитрат или хлорид ионов и запаха аммиака осадок несколько раз промывали дистиллированной водой. Затем полученное вещество высушивали при температуре 60 - 70 °С под инфракрасными лучами.

Синтезированные гидрокарбонаты растворяли в избытке 40%-ой фтористоводородной кислоте в стеклоуглеродной чашке. Так как CoF_2 , NiF_2 , CuF_2 , ZnF_2 , CrF_3 и FeF_3 хорошо растворяются во фтористоводородной кислоте, их растворы выпаривали до небольшого объема при 80-100 °С. Затем полученную массу оставляли отстоять в течение двух суток для уплотнения осадка. После декантации осадок промывали 2-3%-ным раствором HF и этанолом.

Синтезированные фториды сушили в эксикаторе и проводили анализ на содержания марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, железа и фтора. Следует отметить, что анализ также проводили на наличие фтористого водорода, который может присутствовать при недостаточном высушивании синтезированных фторидов.

В табл.2.1. приведены данные химического анализа синтезированных фторидов 3-d переходных металлов (II,III)

Таблица 2.1.

Результаты химического анализа синтезированных фторидов 3 – d переходных металлов (II,III)

№	Соединение	Содержание, мас.%					
		M		F		H ₂ O	
		Вычисл	найдено	Вычисл	найдено	вычисл	найдено
1	FeF ₃ ·3H ₂ O	33.48	33.45	34.16	34.21	32.36	32.33
2	CrF ₃ ·3H ₂ O	31.89	31.83	34.93	34.98	33.12	33.15
3	MnF ₂ ·4H ₂ O	33.31	33.28	23.04	23.07	43.65	43.61
4	ZnF ₂ ·4H ₂ O	37.28	37.29	21.67	21.67	41.05	41.04
5	CoF ₂ ·4H ₂ O	34.89	34.83	22.47	22.51	42.63	42.61
6	CuF ₂ ·2H ₂ O	46.20	46.22	27.63	27.61	26.17	26.16
7	NiF ₂ ·4H ₂ O	34.81	34.85	22.52	22.50	42.66	42.64

Результаты анализа на содержание выше указанных веществ синтезированных фторидов показывает, что они имеют формулу идентичную MF₂·4H₂O (M = Mn, Co, Ni, Zn) и CuF₂·2H₂O и MF₃·3H₂O (M = Cr, Fe).

2.2. Синтез фторометаллатов (II,III) щелочных металлов

С целью изучения физико-химических свойств были синтезированы двойные и комплексные фториды. Синтез данных фторидов проводился

смешиванием растворов бинарных фторидов при аналогичных условиях изученных систем. Следует отметить, что концентрация фторида щелочного металла, лежала внутри ветви кристаллизации соответствующего бинарного фторида и фторометаллата. Для выделения фторометаллата (II,III) щелочного металла выпавший осадок декантировали и на фильтре промывали соответствующими растворами фторидов щелочных металлов. Выделенные бинарные фториды и фторокомплексы до постоянного веса сушились на воздухе.

Обнаруженные в системах бинарные фториды и фторометаллаты (II,III) щелочных металлов синтезировали и изучили методами химического, дериватографического, ИК – спектроскопического и рентгенофазового анализов.

В табл.2.2. и 2.3 приведены данные химического анализа синтезированных бинарных фторидов, фторометаллатов (II,III) щелочных металлов.

Таблица 2.2.

Химический анализ бинарных фторидов и фторометаллатов (II) щелочных металлов, полученных в среде муравьиной кислоты

№	Соединение	Содержание, мас%							
		M ^I		M ^{II}		F		НСООН	
		Вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
1	MnF ₂	-	-	59.14	59.00	40.86	40.88	-	-
2	KMnF ₃	25.83	25.81	36.42	36.43	37.75	37.74		
3	RbMnF ₃	43.15	43.18	27.92	27.92	28.93	28.21		
4	CsMnF ₃	54.29	54.32	22.45	22.43	23.26	23.24		
5	KCoF ₃	25.16	25.22	38.07	38.03	36.77	36.74		
6	CoF ₂ *2НСООН	-	-	31.21	31.19	20.11	20.12	48.68	48.67
7	RbCoF ₃	42.29	42.23	29.35	29.32	28.36	28.35		
8	CsCoF ₃	53.41	53.44	23.70	23.65	22.89	22.90		
9	NiF ₂ *2НСООН	-	-	31.20	31.18	20.12	20.11	48.68	48.69
10	KNiF ₃	25.16	25.19	38.07	38.04	36.77	36.75		

11	RbNiF ₃	42.29	42.32	29.35	29,34	28.36	28.32		
12	CsNiF ₃	53.41	53.43	23.70	23.68	22.89	22.87		
13	CuF ₂ *2HCOOH	-	-	32.99	32.97	19.59	19.60	47.42	47.41
14	KCuF ₃	24.38	24.36	40.00	39.98	35.62	35.64		
15	RbCuF ₃	41.26	41.29	31.07	31.05	27.67	27.65		
16	CsCuF ₃	52.36	52.39	25.20	25.18	22.44	22.42		
17	ZnF ₂ * 2HCOOH	-	-	33.33	33.31	19.49	19.48	47.18	47.19
18	KZnF ₃	24.22	24.21	40.37	40.36	35.41	35.42		
19	RbZnF ₃	41.06	41.03	31.40	31.39	27.54	27.57		
20	CsZnF ₃	52.16	52.14	25.49	25.46	22.35	22.38		

Таблица 2.3.

**Химический анализ бинарных фторидов и фторометаллатов (III)
щелочных металлов, полученных в среде муравьиной кислоты**

№	Соединение	Содержание, мас%							
		M ^I		M ^{III}		F		HCOOH	
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
1	CrF ₃ *3HCOOH	-	-	21,05	21.08	23.08	23.09	55.87	55.82
2	K ₃ CrF ₆	41.34	41.37	18.38	18.35	40.28	40.26		
3	Rb ₃ CrF ₆	60.57	60.58	12.35	12.33	27.08	27.07		
4	Cs ₃ CrF ₆	70.62	70.65	9.20	9.18	20.18	20.15		
5	FeF ₃ *3HCOOH	-	-	22.31	22.29	22.71	22.72	54.98	54,97
6	K ₃ FeF ₆	40.77	40.81	19.51	19.48	39.72	39.69		
7	Rb ₃ FeF ₆	60.00	60.03	13.18	13.17	26.82	26.79		
8	Cs ₃ FeF ₆	70.12	70.15	9.84	9.82	20.04	20.02		

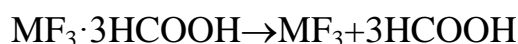
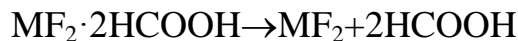
2.3. Синтез безводных фторидов 3d-переходных металлов (II,III) в среде муравьиной кислоты

Для синтеза безводных MnF₂, CoF₂, NiF₂, CuF₂, и ZnF₂ в среде муравьиной кислоты, в тефлоновый реактор имеющий крышку и мешалку помещали

муравьиную кислоту, вводили 15 – 20 г гидратированных соответствующих фторидов 3d – переходного металлов (II) и, закрывая крышку реактора перемешивали 3 - 4 часа. Затем в стеклоглеродную чашку перенесли содержимое реактора. Декантацией отделили твердую фазу, промывая несколько раз муравьиной кислотой. Затем полученный продукт сушили под инфракрасным излучателем при 100-110 °С, или в вакууме в эксикаторе над P₂O₅. Обезвоживание кристаллогидратов выше указанных фторидов в среде муравьиной кислоты на наш взгляд протекают по следующим уравнениям:



Термическим разложением ди – и три сольватов фторидов 3 d-переходных металлов (II, III) в вакууме можно получить чистые мелкодисперсные безводные продукты не содержащих кислородных примесей.



Результаты химического анализа синтезированных фторидов, показывает, что этим методом можно получить мелкодисперсные безводные фториды марганца, кобальта, никеля, меди, цинка (II), железа и хрома (III).

Таблица 2.4.

Процентное содержание безводных фторидов 3d-переходных металлов (II,III) в среде муравьиной кислоты

№	Вещество	Содержание, мас. %			
		Найдено		Рассчитано	
		М	F	М	F
1	MnF ₂	59.12	40.87	59.14	40.86
2	CoF ₂	60.79	39.19	60.82	39.18
3	NiF ₂	60.78	39.20	60.81	39.19
4	CuF ₂	62.74	37.24	62.75	37.25
5	ZnF ₂	63.10	36.88	63.11	35.89
6	CrF ₃	47.69	52.29	47.71	52.29

7	FeF ₃	49.54	50.45	49.56	50.44
---	------------------	-------	-------	-------	-------

Полученные данные показывают, что при использовании муравьиной кислоты в качестве обезвоживающего агента можно получить чистые безводные фториды соответствующих 3 d–переходных металлов (II,III).

2.4. Синтез безводных фторометаллатов (II) калия в среде муравьиной кислоты

Синтез KMF₃ проводили при растворении свежееосажденных гидроксокарбонатов Mn, Co, Ni, Cu и Zn в муравьинокислых растворах фторида или гидрофторида калия. Для полноты разложения гидроксокарбонатов и протекания реакции до конца в муравьинокислый раствор фторида калия добавили стехиометрическое количество фтороводородной кислоты. Разложения M₂(OH)₂CO₃ в среде муравьиной кислоты в присутствии фторида калия протекает по следующей реакции:



Для каждого фторида 3d–переходного металла (II), синтез проводили при различных молярных соотношениях компонентов. В свежеприготовленный раствор KF, массовая доля которого 6–12 мас.% добавляли 5-7 г M₂(OH)₂CO₃ соответствующего 3d – переходного металла (II) что соответствует соотношению 1:3 - 1:5. Полученный раствор перемешивали до полного протекания реакции установления равновесие в течение 3 – 5 часов в зависимости от природы фторида 3d – переходного металла (II). Раствор отстаивали до появления осадка. Осадок декантировали 2-3- раза. Промывали 2-3%-ным муравьинокислым раствором KF, затем безводным спиртом на фильтре и высушивали при 100 - 110 °С под инфракрасной лампой. Выход продукта 96 – 97 %. Основной компонент в синтезированном продукте составляет 99.97 – 99.98 мас.%. Следует отметить, что при нехватке нужных концентрации фтор ионов, которые образуют трифторметаллаты (II) а также в результате неполного взаимодействия исходных

реагентов и реакции фторирования, загрязняются некоторым количеством не прореагировавшего гидрокарбоната 3d-переходного металла (II).

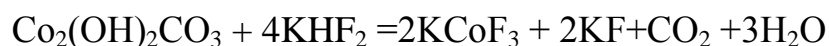
В табл.2.5 приведены данные элементного анализа состава полученных продуктов.

Таблица 2. 5.

Элементный анализ полученных соединений при взаимодействии исходных компонентов при различных соотношениях.

Молярные соотношения $M_2(OH)_2CO_3$ и KF	Состав Продукта	Содержание, мас. %			Содержание основного вещества мас. %
		К	М	F	
1 : 2	$KMnF_3 + MnF_2$	21.43	40.27	38.28	99.98
1 : 3	$KMnF_3$	25.82	36.39	37.75	99.96
1 : 4	$KMnF_3$	25.79	36.42	37.76	99.97
1 : 5	$KMnF_3 + KF$	26.89	35.76	37.34	99.99
1 : 2	$KCoF_3 + CoF_2$	23.83	39.17	36.99	99.99
1 : 3	$KCoF_3$	25.35	37.84	36.78	99.97
1 : 4	$KCoF_3$	25.31	37.91	36.77	99.99
1 : 5	$KCoF_3 + KF$	28.32	35.23	36.44	99.99
1 : 2	$KNiF_3 + NiF_2$	22.66	40.34	36.96	99.96
1 : 3	$KNiF_3$	25.16	38.11	36.70	99.97
1 : 4	$KNiF_3$	25.15	38.05	36.78	99.98
1 : 5	$KNiF_3 + KF$	29.73	34.92	35.32	99.97
1 : 2	$KCuF_3 + CuF_2$	22.52	41.73	35.72	99.97
1 : 3	$KCuF_3$	24.34	40.01	35.63	99.98
1 : 4	$KCuF_3$	24.37	39.97	35.64	99.98
1 : 5	$KCuF_3 + KF$	26.98	36.54	36.18	99.7
1 : 2	$KZnF_3 + ZnF_2$	22.91	41.59	35.48	99.98
1 : 3	$KZnF_3$	23.52	40.36	36.1	99.98
1 : 4	$KZnF_3$	24.37	40.37	35.22	98.96
1 : 5	$KZnF_3 + KF$	27.17	36.57	36.23	99.97

Трифторометаллы (II) калия нами получены по следующей реакцией:



Найденные оптимальные молярные соотношения взаимодействующих компонентов при синтезе фторометаллатов (II) калия находятся в соответствии с полученными данными ранее изученных систем.

2.5. Синтез безводных фторометаллатов (II) рубидия в среде муравьиной кислоты

Синтез трифторометаллатов (II) рубидия проводили растворением свежееосажденных гидроксокарбонатов 3d-переходных металлов (II) в муравьинокислый раствор фторида рубидия в присутствии фтороводородной кислоты. Присутствие фтороводородной кислоты в раствор фторида рубидия необходимо для полного разложения гидроксокарбонатов и полноты их фторирования. Нами было изучено взаимодействие реагирующих компонентов при различных молярных соотношениях. С этой целью приготовили 16-34 %-ный муравьинокислый раствор фторида рубидия растворение 16-34 г фторида в 66-84г муравьиной кислоте, затем в раствор добавили фтороводородную кислоту и 5г свежееосаждённого гидроксокарбоната марганца (II) и для полного разложения фторирования гидроксокарбоната раствор подкислили 40%-ным раствором фтороводородной кислоты. Взятые навески соответствуют молярному соотношению гидроксокарбоната (II) марганца и фторида рубидия 1:3 – 1:6. Полученный раствор перемешивали до полного протекания реакции и установления равновесия в системе.

Необходимо отметить, что равновесие устанавливается в течение 4 - 6 часов. Также отметим, что повышение растворимости от фторида марганца (II) к фториду цинка (II) приводит к увеличению времени установления равновесия. После достижения равновесия, полученное соединение декантировали муравьинокислым раствором RbF, затем C₂H₅OH, профильтровали и сушили при температуре 100 - 110 °С под инфракрасным излучателем. Масса полученного вещества составляет 9.42 г, что соответствует 97.52 % выходу продукта. Содержание основного вещества составляет 99.98 мас. %.

В таблице 2.6 приведены данные элементного анализа состава синтезированных продуктов реакции при различных молярных соотношениях взаимодействующих компонентов.

Таблица 2.6

Элементный анализ синтезированных трифторометаллатов (II) рубидия при различных молярных соотношениях компонентов.

Молярные соотношения $M_2(OH)_2CO_3$ и RbF	Состав Продукта	Содержание, мас.%			Содержание основного вещества мас. %
		Rb	M	F	
1 : 2	RbMnF ₃ +MnF ₂	30.24	37.27	32.47	99.98
1 : 4	RbMnF ₃	43.15	27.95	28.86	99.96
1 : 6	RbMnF ₃	43.17	27.93	28.88	99.98
1 : 7	RbMnF ₃ : RbF	43.92	27.44	28.62	99.98
1 : 3	RbCoF ₃ + CoF ₂	28.46	39.28	32.24	99.98
1 : 5	RbCoF ₃	42.31	29.33	28.34	99.98
1 : 7	RbCoF ₃	42.32	29.34	28.31	99.97
1 : 8	RbCoF ₃ + RbF	43.37	28.38	28.24	99.99
1 : 4	RbNiF ₃ +NiF ₂	25.51	41.65	32.81	99.97
1 : 6	RbNiF ₃	42.29	29.34	28.35	99.98
1 : 8	RbNiF ₃	42.31	29.35	28.32	99.98
1 : 9	RbNiF ₃ +RbF	43.51	28.44	28.03	99.98
1 : 5	RbCuF ₃ +CuF ₂	26.21	42.55	31.22	99.98
1 : 7	RbCuF ₃	41.24	31.08	27.64	99.96
1 : 9	RbCuF ₃	41.27	31.18	27.53	99.98
1 : 10	RbCuF ₃ +RbF	41.95	30.65	27.37	99.97
1 : 6	RbZnF ₃ +ZnF ₂	26.83	42.41	30.73	99.97
1 : 8	RbZnF ₃	41.02	31.41	27.55	99.97
1 : 10	RbZnF ₃	41.04	31.39	27.55	99.98
1 : 11	RbZnF ₃ +RbF	42.54	30.15	27.28	99.97

Если содержание фторида рубидия в растворе больше максимального значения стехиометрического соотношений, образующие трифторометаллаты (II) обогащаются фторидом рубидия. Если содержание фторида рубидия и

фтористоводородной кислоты меньше стехиометрического, образующие трифторометаллаты загрязняются, некоторым количеством невзаимодействующего гидрокарбоната или фторидом металла (II).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ ФТОРИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ФТОРИДЫ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА

Исследование неводных растворов имеет большое значение в становлении многих разделов общей теории растворов. В последние годы резко возросло и практическое значение неводных растворов как среда для проведения разнообразных синтезов, и электрохимических процессов.

Возможны следующие причины, которые побуждают исследователей или технологов прибегнуть к проведению реакции синтеза в неводных растворах.

- синтез данного вещества по тем или иным обстоятельствам не может быть осуществлен в водном растворе;
- необходимость повысить выход продукта реакции вследствие существенного сдвига равновесия в данном неводном растворителе;
- необходимость изменить скорость реакции;
- необходимость получения безводных продуктов, не содержащих кислородных примесей.

Характер растворимости неорганических солей, в частности фторидов 3d-переходных металлов (II,III) в муравьиной кислоте существенно иной, чем в воде, поэтому реакции с участием этих фторидов обладают значительным своеобразием. В муравьиной кислоте можно проводить много реакций либо обратимых в других растворителях, либо вообще не протекающих, поскольку удается сместить равновесие этих реакций из – за малой растворимости или нерастворимости продуктов реакций.

3.1. Исследование взаимодействия фторида марганца (II) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты

Система KF – MnF₂ – HCOOH при 25 °C. Результаты исследования данной системы приведены на рис. 3.1 и в табл. 3.1. (см. приложение 1). Растворимость фторида марганца (II) и фторида калия в муравьиной кислоте при 25 °C составляет 0.78 мас.% и 41.56 мас.% соответственно. С добавлением незначительного количества KF в насыщенный раствор MnF₂ в муравьиной

кислоте, наблюдается увеличение растворимости фторида марганца (II) до 1.28 мас.%. При повышении концентрации KF до 16.67 мас.% растворимость фторида марганца уменьшается до 0,06 мас.%. По методу «остатков» Схрейнемакера, и аналитической экстраполяции экспериментальных данных определяли химический состав твердой фазы. Следует отметить, что в интервале концентрации 0-0.81 мас.% KF в качестве твердой вещества образуется безводный MnF_2 . Эвтектическая точка раствора содержит 1.28 мас.% MnF_2 и 1.44 мас.% KF. Лучи Схрейнемакера показывают дальнейшее увеличение концентрации KF в интервале 2.96 – 29.02 мас.% в качестве твердой фазы осаждается комплексное соединение - трифтороманганат (II) калия. При дальнейшем повышении концентрации KF начиная с 32.18 мас.% и выше образуются соединения переменного состава $nKMnF_3 \cdot mKF$. В связи с незначительной растворимости MnF_2 в муравьинокислых растворах KF, в треугольной диаграмме ветвь кристаллизации не отражена.

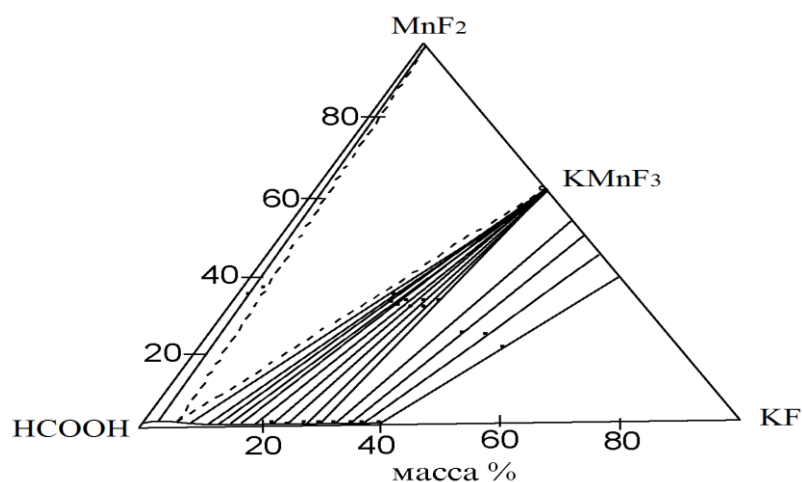


Рисунок 3.1. Диаграмма растворимости системы KF – MnF_2 – HCOOH при 25°C

Исследование системы RbF – MnF_2 – HCOOH при 25 °C. Результаты исследования данной системы приведены на рис. 3.2 и в табл. 3.2. (см. приложение 2). Добавление незначительного количества фторида рубидия в насыщенный муравьинокислый раствор MnF_2 увеличивает растворимость фторида марганца (II) до 1.31 мас.%. Следует отметить, что в интервале 0-2.24

мас.% RbF образуется безводный фторид марганца (II). Дальнейшее повышение концентрации фторида рубидия в данной системе приводит к образованию комплекса RbMnF_3 . Эвтектическая точка раствора содержит 1.31 мас.% MnF_2 и 3.78 мас.% RbF. Затем при 16.67 мас.% концентрации RbF растворимость MnF_2 уменьшается до 0.06 мас.%. Однако, при повышении концентрации RbF начиная с 5.14 до 42.21 мас.% приводит к образованию безводного трифтороманганата (II) рубидия. Затем начиная с концентрации 44.18 мас.% фторида рубидия вплоть до 54.82 мас.% в твердом виде кристаллизуется не стехиометрическое соединение $n\text{RbMnF}_3 \cdot m\text{RbF}$. При температуре 25 °С RbF растворяется в HCOOH вплоть до 56.44 мас.%, и состав твердой фазы соответствует сольвату $\text{RbF} \cdot \text{HCOOH}$.

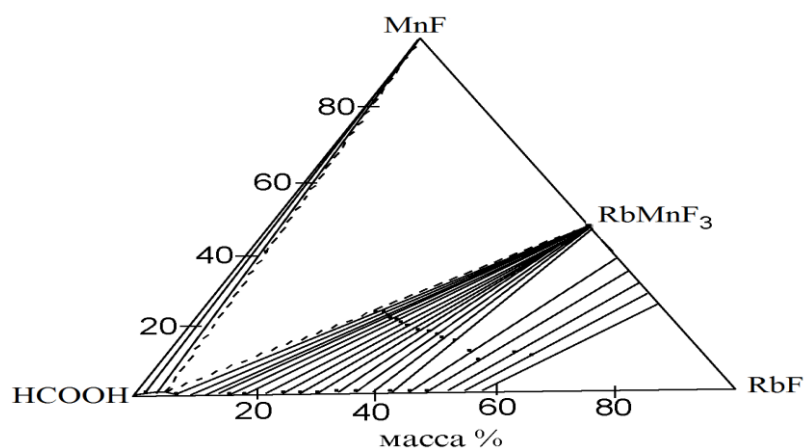


Рисунок 3.2. Диаграмма растворимости системы $\text{RbF} - \text{MnF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25 °С

Система $\text{CsF} - \text{MnF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25 °С. Данные по изучению системы приведены на рис 3.3 и табл. 3.3 (см приложение 3). При добавления незначительного количества CsF в насыщенный раствор MnF_2 в муравьиной кислоте приводит к увеличению растворимости последнего до 1.45 мас.%. Наблюдается в системе образование безводного фторида марганца (II) в интервале концентрации 0-4.28 мас.% CsF . Эвтектическая точка раствора содержит 1.45 мас.% MnF_2 и 5.98 мас.% CsF . Следует отметить что при увеличении концентрации CsF начиная с 8.22 до 48.22 мас.% в системе образуется в качестве твердой фазы безводный CsMnF_3 . Затем начиная с 50.34 мас.% вплоть до 59.48 мас.% CsF в качестве твердой фазы образуется соединения переменного состава. $n\text{CsMnF}_3 \cdot m\text{CsF}$. Растворимость фторида цезия в муравьиной кислоте при

25 °С имеет величину 62.44 мас.% и составу твердой фазы отвечает кристаллосольват $\text{CsF} \cdot \text{HCOOH}$.

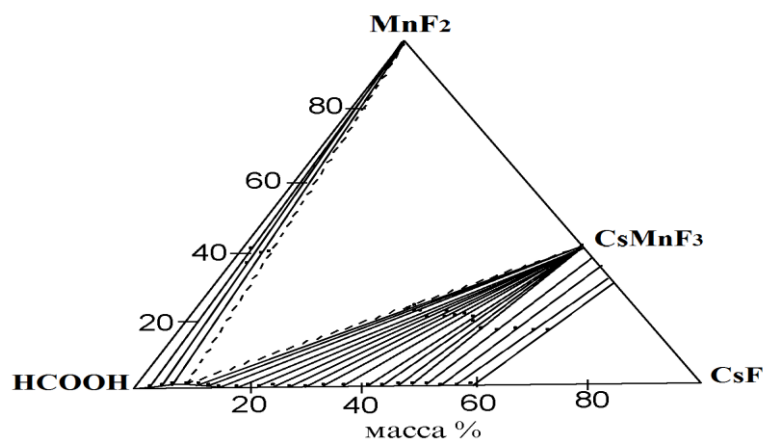


Рисунок 3.3. Диаграмма растворимости системы $\text{CsF} - \text{MnF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25 °С

3.2. Исследование взаимодействия и взаимной растворимости фторида кобальта (II) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты

Исследование системы $\text{KF} - \text{CoF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25 °С. Результаты по исследованию взаимодействия этой системы представлены на рис 3.4 и в табл. 3.4. Растворимость фторида кобальта (II) в муравьиной кислоте при 25 °С имеет значение 0.82 мас %. Добавление KF в насыщенный раствор фторида кобальта (II) в среде муравьиной кислоты увеличивает растворимость последнего до 1.24 мас.%. Изучение показало, что взаимодействие в системе начинается с очень низких концентрациях фторида калия и в интервала 0-1.98 мас.% KF в качестве твердой фазы образуется сольват $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Эвтектическая точка раствора содержит 1.24 мас.% CoF_2 и 3.33 мас.% KF, при которой осаждаются $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ и KCoF_3 . Исследования по определению состава твердых фаз показывают, что при концентрации KF в интервале калия 5.36 – 30.44 мас.%, кристаллизуется безводный трифторокобальтат (II) калия. Затем начиная с 32.62 мас.% KF и выше образуется соединение переменного состава $n\text{KCoF}_3 \cdot m\text{KF}$. Растворимость фторида калия в муравьиной кислоте при 25 °С составляет 41.56 мас.%

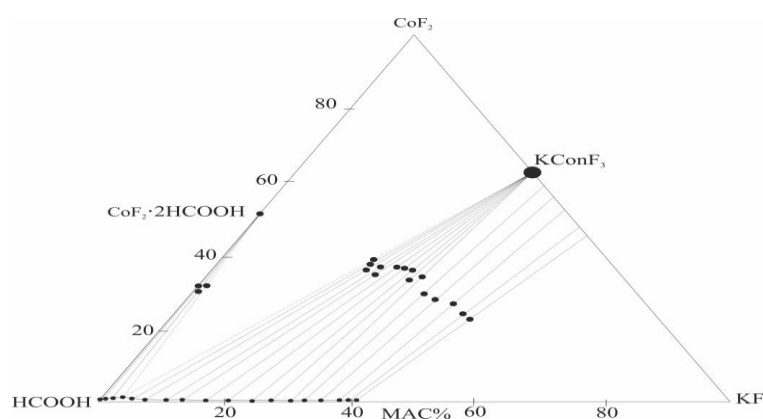


Рисунок 3.4. Диаграмма растворимости системы KF–CoF –HCOOH при 25 °C

Система RbF – CoF₂ – HCOOH при 25 °C. Полученные результаты по исследованию системы представлены на рис.3.5 и в табл. 3.5. Добавление фторида рубидия в насыщенный раствор CoF₂ в муравьиной кислоте увеличивает растворимость CoF₂ до 1.46 мас %.

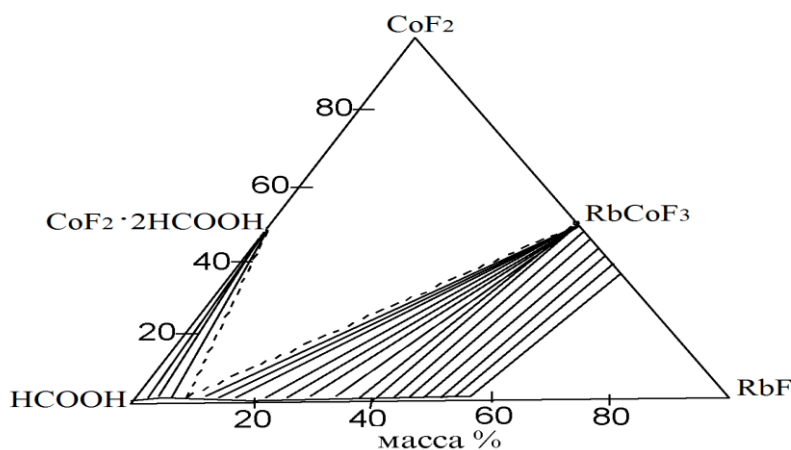


Рисунок 3.5. Диаграмма растворимости системы RbF-CoF₂-HCOOH при 25 °C

В системе в интервале концентрации RbF 0-3.76 мас.% как твердая фаза осаждается сольват состава CoF₂ 2HCOOH. Затем начинается образование комплексного фторида фторокобальтата (II) рубидия. Эвтектическая точка раствора содержит 1.46 мас.% CoF₂ и 5.04 мас.% фторида рубидия. Следует отметить, что увеличение концентрации RbF приводит к уменьшению растворимости фторида кобальта вплоть до 0.06 мас.%. Результаты определения химического состава твердой фазы показывают, при концентрации RbF в интервале 7.42 - 41.66 мас.% в осадок выпадает образовавшийся безводный комплексный фторид – трифторокобальтат (II) рубидия. В результате повышении

концентрации RbF в качестве твердой фазы образуется соединение переменного состава $n\text{RbCoF}_3 \cdot m\text{RbF}$. Растворимость RbF в муравьинокислых растворах равна 56.44 мас.% и твердая фаза имеет состав $\text{RbF} \cdot \text{HCOOH}$.

Система CsF – CoF₂ - HCOOH 25 °С. Результаты изучения данной системы приведены на рис 3.6 и в табл. 3.6. В системе образуются следующие соединения: сольват состава $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$, трифторокобальтат (II) цезия CsCoF_3 , фаза переменного состава $n\text{CsCoF}_3 \cdot m\text{CsF}$ и сольват $\text{CsF} \cdot \text{HCOOH}$.

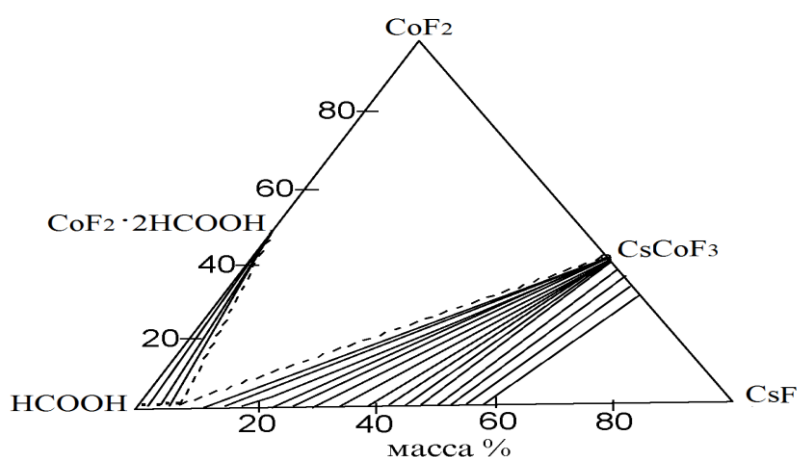


Рисунок 3.6. Диаграмма растворимости системы **CsF-CoF₂-HCOOH** при 25 °С

При введении фторида цезия в насыщенный муравьинокислый раствор фторида кобальта (II) растворимость последнего увеличивается. В интервале концентрации 0 - 4.84 мас.% CsF образуется сольват $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. При дальнейшем увеличении концентрации фторида цезия начинается образование комплексного фторида трифторокобальтата (II) цезия. Эвтектическая точка раствора содержит 1.53 мас.% CoF_2 и 6.66 мас.% фторида цезия. Дальнейшее повышение концентрации CsF начиная с 9.72 до 48.72 мас.% кристаллизуется трифторокобальтат (II) цезия. При повышении содержания фторида цезия в интервале 50.38-60.57 мас.%, образуется соединения не стехиометрического состава $n\text{CsCoF}_3 \cdot m\text{CsF}$. Значение растворимости CsF в муравьиной кислоте равна 62.44 мас.%, состав твердой фазы соответствует сольвату фторида цезия $\text{CsF} \cdot \text{HCOOH}$.

3.3. Исследование взаимодействия фторида никеля (II) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты

Система KF- NiF₂ – HCOOH при 25 °С. Данные полученные при изучении системы представлены на рис. 3.7 и в табл. 3.7. Значимость растворимости фторида никеля (II) в муравьиной кислоте равна 0.88 мас.%. Добавление KF в муравьинокислый раствор фторида никеля (II) приводит к повышению его растворимости до 1.36 мас.%, что свидетельствует о наличии комплексобразования в системе.

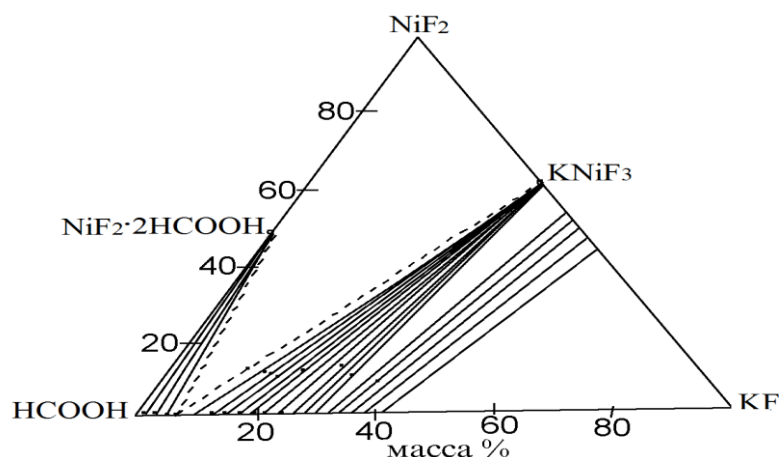


Рисунок 3.7. Диаграмма растворимости системы KF-NiF₂-HCOOH при 25 °С

Следует отметить, что в интервале концентрации 0-3.34 мас.% KF образуется сольват NiF₂·2HCOOH. Повышение растворимости фторида никеля (II) свидетельствует о наличии процесса комплексобразования в системе. Эвтектическая точка раствора, при котором совместно кристаллизуются соединения состава NiF₂·2HCOOH и KNiF₃ содержит 1.36 мас.% NiF₂ и 4.08 мас.% KF. Затем при концентрации 5.67 – 31.22 мас.% фторида калия в результате взаимодействия фторидов никеля и калия, образуется безводный KNiF₃. Далее начиная с концентрации фторида калия 32.67 мас.% до 40.85 мас.% образуется соединение nKNiF₃·mKF переменного состава.

Исследование системы RbF – NiF₂ - HCOOH при 25 °С. Результаты изучения данной системы приведены на рис 3.8 и в табл.3.8. В системе имеет место образованию следующих соединений: сольват состава NiF₂·2HCOOH, трифтороникелат рубидия (II) RbNiF₃, фазы переменного состава n RbNiF₃·m RbF. В связи плохой растворимостью фторида никеля (II) в муравьиной кислоте ветвь

кристаллизации фторида рубидия не отражена в треугольной диаграмме. Насыщенный раствор муравьиной кислоты, содержащий фторида никеля, при добавлении RbF приводит к повышению растворимости NiF_2 . При концентрации RbF до 4.28 мас.% в системе в качестве твёрдой фазы кристаллизуется сольват состава $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Эвтектическая точка раствора содержит 1.52 мас.% фторида никеля и 5.52 мас.% RbF.

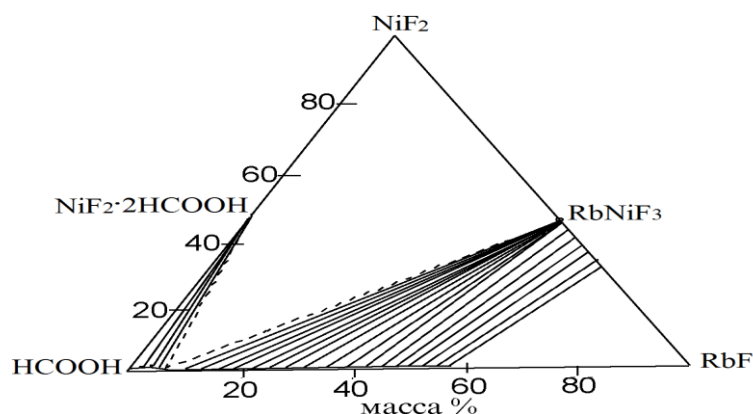


Рисунок 3.8. Диаграмма растворимости системы RbF-NiF₂-HCOOH при 25 °C

Следует отметить, что процесс комплексобразования усиливается при увеличении концентрации RbF в системе. Результаты исследования определения состава твердых фаз показывают, что безводный комплексный фторид RbNiF_3 кристаллизуется при наличии концентрации RbF в интервале 7.34 - 42.21 мас.%. Затем начиная с концентрации RbF 44.52 мас.% до 55.39 мас.% в системе образуется, соединения $n\text{RbNiF}_3 \cdot m\text{RbF}$ переменного состава.

Исследование системы CsF - NiF₂ - HCOOH при 25 °C. Полученные результаты по исследованию системы представлены на рис. 3.9 и в табл. 3.9. Добавление RbF в насыщенный муравьинокислый раствор, содержащий NiF_2 , приводит к увеличению его растворимости до 1.62 мас.%. Исследование показало, в качестве твёрдой фазы при концентрации 0-5.76 мас.% CsF образуется $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Эвтектическая точка раствора содержит 1.62 мас.% NiF_2 и 7.34 мас.% CsF. Последующие увеличение содержания CsF до 34.11 мас.% в системе уменьшает растворимость фторида никеля (II) до 0.06 мас.% и способствует образованию комплексного фторида. Следует отметить, что в интервале 8.92 - 49.28 мас.% фторида цезия кристаллизуется комплексное соединение

трифтороникелат (II) цезия. Дальнейшее повышение концентрации CsF, начиная с 50.68 до 60.66 мас.% в системе образуется не стехиометрического соединения состава $n\text{CsNiF}_3 \cdot m\text{CsF}$. Растворимость фторида цезия в муравьиной кислоте при 25 °С составляет 62.44 мас.% и состав твердой фазы соответствует кристаллизацию сольвата состава $\text{CsF} \cdot \text{HCOOH}$.

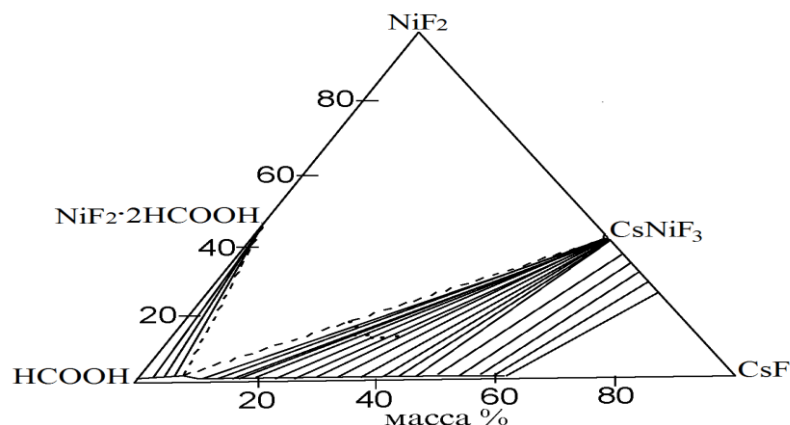


Рисунок 3.9. Диаграмма растворимости системы CsF – NiF₂ – HCOOH при 25 °С

3.4. Исследование взаимной растворимости и взаимодействие фторида меди (II) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в муравьинокислых растворах

Исследование системы KF-CuF₂-HCOOH при 25 °С. Результаты изучения совместной растворимости и взаимодействия фторидов калия и меди в этой системе представлены на рис. 3.10. и в табл. 3.10. Величина растворимости CuF₂ в муравьиной кислоте при температуре 25 °С равна 0.99 мас.%. Состав твердой фазы является сольват фторида меди (II) CuF₂·2HCOOH. Прибавление фторида калия в насыщенный муравьинокислый раствор CuF₂ увеличивается растворимость фторида меди (II) до 1.44 мас.%. Следует отметить, что в пределах интервала 0-3.85 мас.% KF в осадок кристаллизуется сольват CuF₂·2HCOOH. Эвтектическая точка совместной кристаллизации CuF₂·2HCOOH и KCuF₃ раствора содержит 1.44 мас.% CuF₂ и 5.36 мас.% KF. При увеличении концентрации KF до 28.32. мас.% уменьшается содержание CuF₂ в растворе до 0.07 мас.%. Следует отметить, при концентрации KF в интервале 7.76-34.78 мас.% в качестве твердой фазы кристаллизуется трифторокупрат (II) калия. Далее начиная с концентрации

фторида калия 36.72 мас.% до 40.96 мас.% на треугольной диаграмме наблюдается веерообразное расхождение лучей Схрейнемакера что свидетельствует об образовании соединения не стехиометрического состава $n\text{KCuF}_3 \cdot m\text{KF}$. Следует отметить, что растворимость CuF_2 в муравьинокислых растворах KF очень мала. В связи с этим ветвь растворимости последнего не указано в треугольной диаграмме.

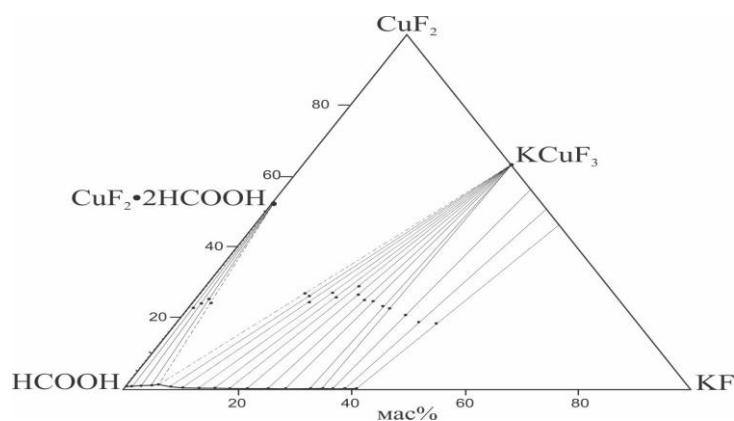


Рисунок 3.10. Диаграмма растворимости системы $\text{KF-CuF}_2\text{-HCOOH}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

Система $\text{RbF - CuF}_2 - \text{HCOOH}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты изучения данной системы приведены на рис 3.11. и табл. 3.11. Растворимость дифторида меди в муравьиной кислоте при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 0.99 мас %. Добавление RbF в насыщенный раствор фторида меди (II) в муравьиной кислоте сопровождается увеличением его растворимости до 2.24 мас.%. В интервале 0 - 4.42 мас.% концентрации фторида рубидия образуется кристаллосольват состава $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Затем происходит совместная кристаллизация сольвата $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ и трифторокупрата (II) рубидия RbCuF_3 . Эвтектическая точка раствора содержит 2.24 мас.% CuF_2 и 7.24 мас.% RbF . В результате дальнейшего повышения концентрации RbF до 38.17 уменьшается растворимость CuF_2 до 0.08 мас.%. В системе при концентрации 9.42-41.22 мас.% RbF кристаллизуется безводный трифторокупрат (II) рубидия. Дальнейшее увеличение концентрации RbF с 43.89 мас.% приводит к образованию не стехиометрического соединения $n\text{RbCuF}_3 \cdot m\text{RbF}$.

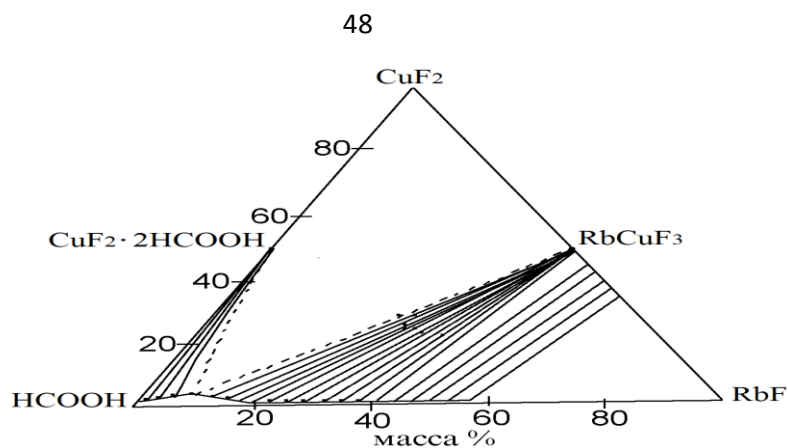


Рисунок 3.11. Диаграмма растворимости системы RbF–CuF₂–HCOOH при 25 °С

Система CsF-CuF₂-HCOOH при 25 °С. Полученные результаты по исследованию взаимодействия и растворимости в этой системе представлены на рис. 3.12 и в табл. 3.12. Добавление незначительного количества фторида цезия в муравьинокислый раствор фторида меди (II) увеличивает растворимость последнего фторида до 2.32 мас.%. Следует отметить, что в интервале концентрации 0-6.72 мас.% фторида цезия в качестве твёрдой фазы кристаллизуется дисольват состава CuF₂·2HCOOH. Эвтектическая точка раствора содержит 2.32 мас.% CuF₂ и 8.94 мас.% CsF.

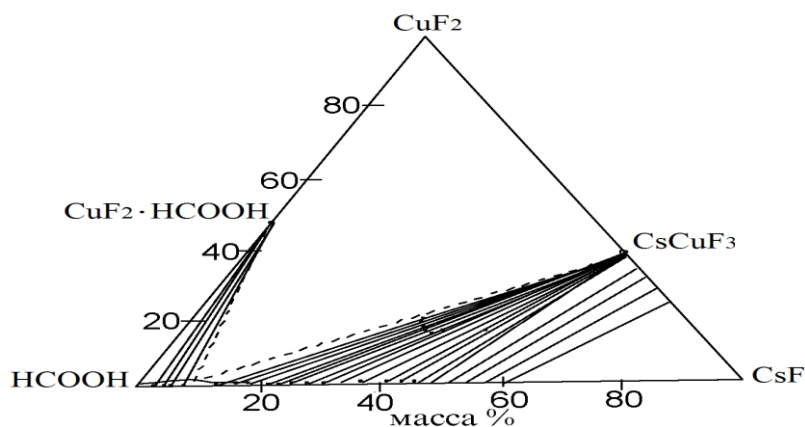


Рисунок 3.12. Диаграмма растворимости системы CsF – CuF₂ – HCOOH при 25 °С

Затем начинается вторая ветвь растворимости в треугольной диаграмме, повышение концентрации CsF начиная с 11.12 до 50-48 мас.% соответствует образованию CsCuF₃. Далее при увеличении содержания CsF от 53.36 мас.% до 62.39 мас.% в системе приводит к образованию не стехиометрического

соединения состава $n\text{CsCuF}_3 \cdot m\text{CsF}$ которая характеризуется веерообразному расхождению лучей Схрейнмакера на треугольной диаграмме.

3.5. Исследование взаимодействия и взаимной растворимости фторида цинка (II) с фторидами щелочных металлов—K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты

Исследование системы $\text{KF} - \text{ZnF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25°C . Результаты исследования данной системы приведены на рис 3.13 и табл. 3.13. Значимость растворимости ZnF_2 в муравьиной кислоте при температуре 25°C равно 1.12 мас.%. В качестве твердой фазы кристаллизуется $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Введение фторида калия в насыщенный раствор ZnF_2 в муравьиной кислоте приводит к увеличению растворимости фторида цинка (II) до 1.78 мас.%. Результаты определения химического состава твердого вещества показывают, что в интервале концентрации фторида калия 0-4.86 мас.% в качестве твердой фазы кристаллизуется сольват фторида цинка (II) $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Эвтектическая точка раствора содержит 6.73 мас.% фторида калия и 1,78 мас.% фторида цинка (II). При дальнейшем повышении концентрации KF до 27.44 мас.% уменьшается растворимость ZnF_2 до 0.08 мас.%.

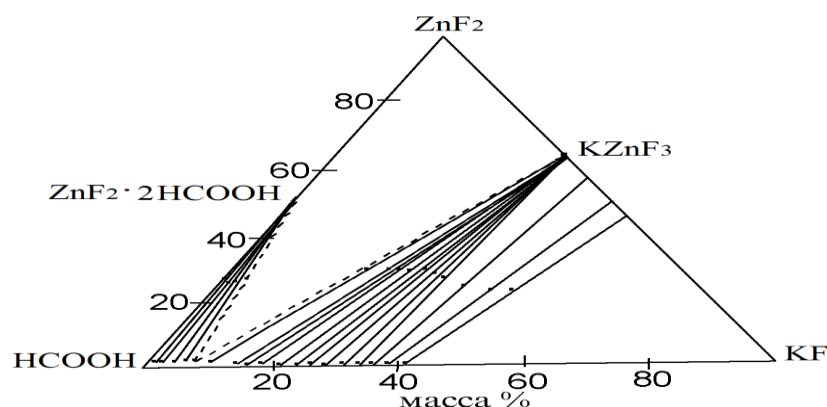


Рисунок 3.13. Диаграмма растворимости системы $\text{KF} - \text{ZnF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25°C

При повышении концентрации фторида калия в интервале 9.42 - 35.54 мас.% образуется комплексное соединение трифтороцинкат (II) калия KZnF_3 . Образование этого комплексного соединения происходит в результате взаимодействия бинарных фторидов. Затем начиная с концентрации фторида

калия 37.68 мас.% и выше образуется соединение переменного состава $n\text{KZnF}_3 \cdot m\text{KF}$. Это соответствует веерообразным расхождениям лучей Схрейнемакера на треугольной диаграмме. В связи с тем, что фторид цинка (II) в концентрированных муравьинокислых растворах фторида калия крайне мало растворим и изотерма (ветвь) его растворимости не отражена на на треугольной диаграмме.

Система $\text{RbF} - \text{ZnF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25 °С. Результаты исследования данной системы представлены на рис.3.14. и в табл.3.14. Как видно из представленных данных, в системе имеет место образования следующих соединений: $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$, RbZnF_3 , нестехиометрическое соединение состава $n\text{RbZnF}_3 \cdot m\text{RbF}$ и $\text{RbF} \cdot \text{HCOOH}$.

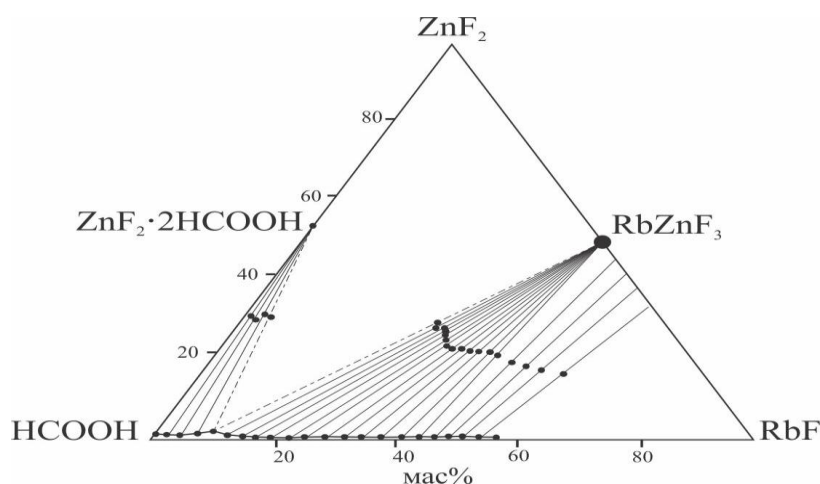


Рисунок 3.14. Диаграмма растворимости системы $\text{RbF} - \text{ZnF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25 °С

Введение незначительного количества фторида рубидия в муравьинокислый раствор ZnF_2 , увеличивает растворимость дифторида цинка, что свидетельствует о наличии комплексобразования в системе. Определение состава твердых фаз показывает, что при концентрации RbF 0 - 5.96 мас.%, осаждается дисольват фторида цинка (II). Эвтектическая точка раствора содержит 8.32 мас.% RbF и 2.52 мас.% ZnF_2 . Дальнейшее увеличение концентрации RbF до 40.99 мас.% уменьшает растворимость ZnF_2 до 0.08 мас.%.

Следует отметить, что повышение концентрации RbF начиная с 10.95 мас.% до 44.02 мас.% приводит к образованию трифтороцинката (II) рубидия RbZnF_3 .

Выше концентрации 46.62 мас.% RbF на треугольной диаграмме наблюдается веерообразное расхождение лучей Схрейнемакера, что соответствует образованию не стехиометрического соединения состава $n\text{RbZnF}_3 \cdot m\text{RbF}$.

Исследование системы CsF – ZnF₂ – HCOOH при 25 °С. Полученные результаты по исследованию взаимной растворимости и взаимодействия в системе показаны в табл. 3.15 и на рис 3.15. Следует отметить, растворимость ZnF₂ в муравьиной кислоте повышается от 1.12 мас.% до 3.36 мас.%, при добавлении незначительного количества CsF, что свидетельствует о существовании взаимодействия в системе. Исследование показало, что в качестве твердой фазы в интервале 0-8.62 мас.% концентрации CsF имеет место образованию дисольвата фторида цинка (II).

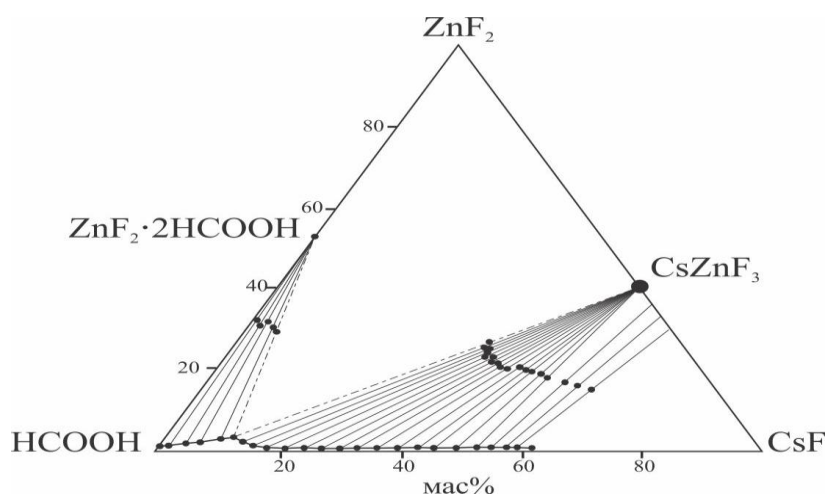


Рисунок 3.15. Диаграмма растворимости системы CsF – ZnF₂ – HCOOH при 25 °С

Эвтектическая точка совместной кристаллизации фторида цинка и трифтороцинка (II) цезия содержит 3.36 мас.% ZnF₂ и 10.58 мас.% CsF. Дальнейшее повышение CsF начиная с 12.42 мас.% до 52.34 мас.% приводит к кристаллизации безводного трифтороцинка (II) цезия и растворимость фторида цинка (II). Выше 54.75 мас.% до 61.76 мас.% концентрации CsF образуется не стехиометрического соединения состава $n\text{CsZnF}_3 \cdot m\text{CsF}$, о чем свидетельствует веерообразное расхождение лучей Схрейнемакера в треугольной диаграмме.

3.6. Исследование взаимодействия фторида хрома (III) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты

Система $\text{KF} - \text{CrF}_3 - \text{HCOOH}$ при 25°C . Результаты исследования взаимодействия и взаимной растворимости в системе приведены в табл.3.16 и на рис.3.16. Растворимость трифторида хрома в муравьиной кислоте в данной температуре имеет значение 1.24 мас.% и состав твердой фазы соответствует сольвату фторида хрома (III) $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$. При добавлении незначительного количества KF в муравьинокислый раствор трифторида хрома увеличивает растворимость CrF_3 до 2.16 мас.%. В интервале концентрации фторида калия 0 - 2.18 мас.% в осадок кристаллизуется сольват состава $\text{CsF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$. Дальнейшее повышение концентрации фторида калия способствует уменьшению растворимости фторида хрома (III) до 0.07 мас.%. Исследование системы показало, что взаимодействие фторида хрома (III) и фторида калия начинается при низких концентрациях последнего. Зафиксировано эвтектическая точка раствора содержащая 4.33 мас.% KF и 2.16 мас.% CrF_3 .

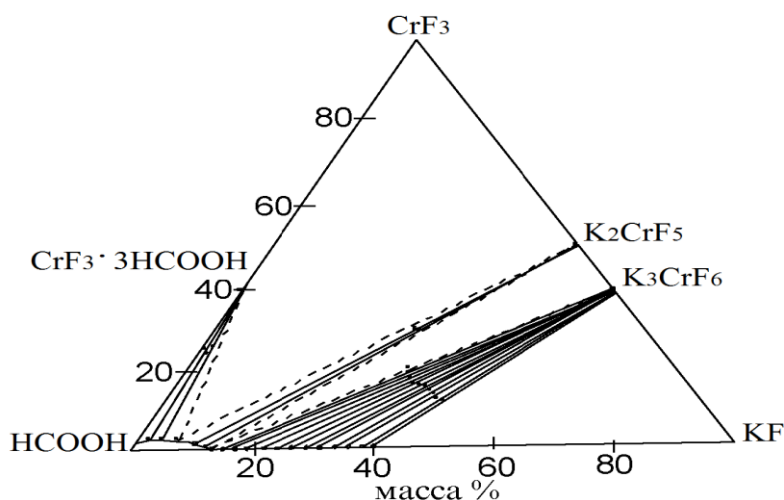


Рисунок 3.16. Диаграмма растворимости системы $\text{KF} - \text{CrF}_3 - \text{HCOOH}$ при 25°C

В узком интервале концентрации KF 6.29 - 9.15 мас.% в качестве твердой фазы кристаллизуется комплексное соединение пентафторохромат (III) калия K_2CrF_5 . При дальнейшем повышении концентрации KF кристаллизуются два соединения пентафторохромата (III) и гексафторохромата (III) калия. Эвтектическая точка совместной кристаллизации пентафторохромата (III) и

гексафторохромата (III) калия содержит 12.36 мас.% KF и 0.38 мас.% CrF₃. При дальнейшем повышении концентрации KF начиная с 14.52 мас.% до 40.02 мас.% в системе как твердая фаза образуется гексафторохромат (III) калия.

Система RbF - CrF₃ - HCOOH при 25 °С. Результаты исследования данной системы представлены в табл. 3.17 и на рис. 3.17. Как видно изотерма растворимости состоит из четырех ветвей кристаллизации соответствующих образованию различных соединений.

Растворимость трифторида хрома в муравьиной кислоте составляет 1.24 мас.%. Введение фторида рубидия в насыщенный муравьинокислый раствор фторида хрома (III), приводит к увеличению растворимости CrF₃ до 2.66 мас.%. В интервале 0-4.45 мас.% концентрации RbF в качестве твердой фазы кристаллизуется сольват CrF₃·3HCOOH. Повышение растворимости фторида хрома (III), при добавление фторида рубидия свидетельствует о наличии процесса комплексобразования в системе. Зафиксировано эвтектическая точка раствора содержащая 6.36 мас.% RbF и 2.66 мас.% CrF₃.

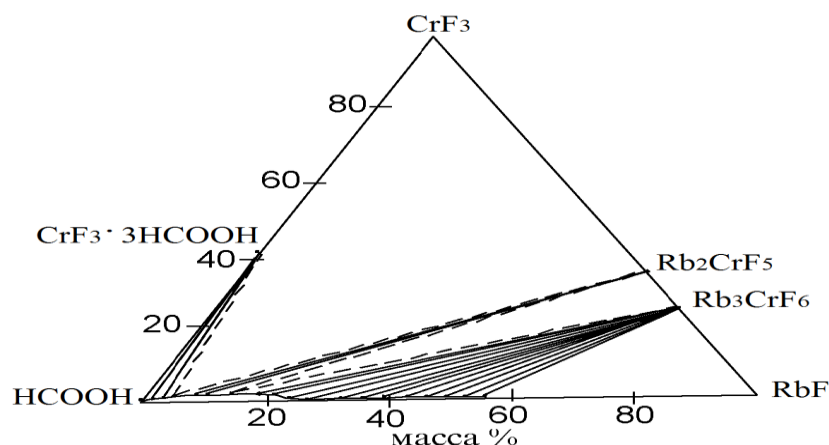


Рисунок 3.17. Диаграмма растворимости системы RbF – CrF₃ – HCOOH при 25 °С

Дальнейшее повышение концентрации RbF в очень узком интервале 8.74-10.02 мас.% RbF образуется пентафторохромат (III) рубидия. Затем начинается образование гексафторохромата (III) рубидия. Эвтектическая точка раствора, которая соответствует совместной кристаллизации пентафторохромата (III) и гексафторохромата (III) рубидия имеет 13.95 мас.% RbF и 2.64 мас.% CrF₃. При дальнейшем повышении концентрации RbF в интервале 15.86 - 53.42 мас.%

образуется гексафторохромата (III) рубидия. Из-за незначительной растворимости фторида хрома (III) в муравьинокислых растворах фторида рубидия и ветвь кристаллизации последнего настолько ничтожно и не нашла своего отражения в треугольной диаграмме.

Система CsF-CrF₃-HCOOH при 25 °С. Данные исследования взаимодействия и взаимной растворимости в системе приведены в табл. 3.18 и на рис. 3.18. Растворимость фторида хрома (III) в муравьиной кислоте повышается, при добавлении незначительного количества CsF в систему. В интервале концентрации 0 - 5.84 мас.% CsF, в качестве твердой фазы в системе образуется сольват фторида хрома (III) CrF₃·3HCOOH. Затем начинается образование пентафторохромата (III) цезия. Эвтектическая точка раствора, то есть совместная кристаллизация сольвата фторида хрома (III) и пентафторохромата (III) цезия имеет 8.52 мас.% CsF 3.42 мас.% CrF₃. Дальнейшее увеличение концентрации фторида цезия происходит понижение растворимости фторида хрома (III) до 0.09 мас.%. Ветвь кристаллизации пентафторохромата (III) цезия находится в интервале концентрации фторида цезия 10.63-15.16 мас.%. Затем происходит формирование гексафторохромата (III) цезия. При совместной кристаллизации пентафторохромата (III) и гексафторохромата (III) цезия имеет место содержанию 16.55 мас.% CsF и 3.30 мас.% CrF₃. Дальнейшее повышение CsF в интервале концентрации 18.66 - 60.46 мас.% в качестве твердой фазы образуется комплексный фторид Cs₃CrF₆.

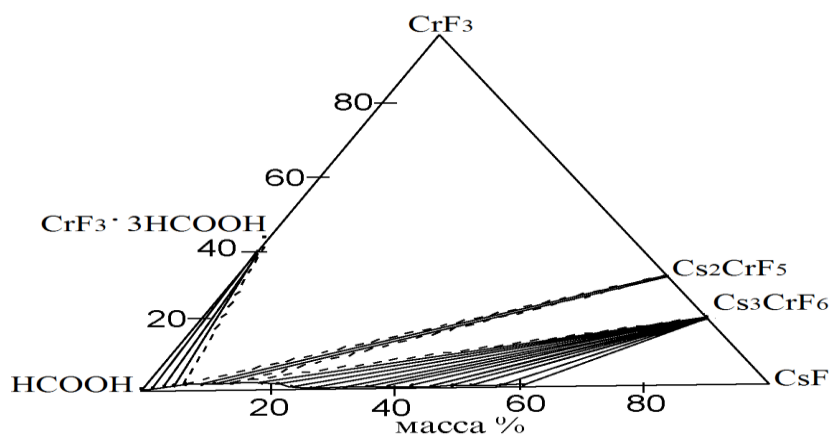


Рисунок 3.18. Диаграмма растворимости системы CsF-CrF₃-HCOOH при 25 °С

3.7. Исследование взаимодействия фторида железа (III) с фторидами щелочных металлов – K, Rb, Cs в среде муравьиной кислоты

Система $\text{KF} - \text{FeF}_3 - \text{HCOOH}$ при 25°C . Результаты исследования взаимодействия и взаимной растворимости данной системе представлены в табл.3.19 и на рис.3.19.

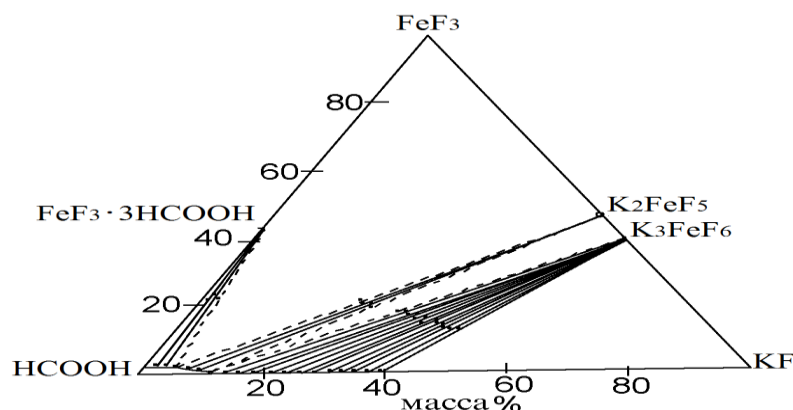


Рисунок 3.19. Диаграмма растворимости системы $\text{KF} - \text{FeF}_3 - \text{HCOOH}$ при 25°C

При температуре 25°C растворимость FeF_3 в муравьиной кислоте имеет значение 1.62 мас.%. В качестве твердой фазы образуется сольват фторида железа (III) $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$. При введении фторида калия в насыщенный муравьинокислый раствор фторида железа (III) в результате комплексобразования, повышается растворимость трифторида железа до 2.56 мас.%. Исследование показало, что в интервале 0- 3.14 мас.% концентрации KF кристаллизуется сольват $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$. В результате взаимодействия фторидов железа (III) и калия растворимость первого повышается и начинается образование пентафтороферрата (III) калия. Эвтектическая точка раствора содержит 2.56 мас.% FeF_3 и 5.27 мас.% KF . При дальнейшем повышении концентрации KF до 28.57 мас.% растворимость фторида железа (III) уменьшается до 0.07 мас.%. Исследования показывают, что в системе взаимодействие компонентов начинается при низких концентрациях фторида калия. Следует отметить, что в узком интервале концентрации фторида калия 6.92 - 9.02 мас.% образуется безводный пентафтороферрат (III) калия. Дальнейшее увеличение концентрации KF приводит к образованию K_3FeF_6 . Эвтектическая точка раствора имеет 0.54

мас.% FeF_3 и 11.92 мас.% KF при которой происходит совместная кристаллизация пентафтороферрата (III) и гексафтороферрата (III) калия. В интервале 14.03 – 39.93 мас.% в качестве твердой фазы образуется координационное соединение - гексафтороферрат (III) калия.

Система $\text{RbF} - \text{FeF}_3 - \text{HCOOH}$ при 25 °С. Данные по изучению взаимной растворимости и взаимодействия в системе представлены на рис.3.20 и в табл.3.20. Растворимость FeF_3 в муравьиной кислоте увеличивается до 3.18 мас.% при добавлении незначительного количества RbF . Результаты определения химического состава твердых фаз, показывают, что в интервале 0 - 5.06 мас.% концентрации RbF в осадок кристаллизуется сольват состава $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$. В эвтектической точке раствора содержится 3.18 мас.% FeF_3 и 7.84 мас.% KF . При увеличении концентрации RbF в системе имеет место кристаллизации нового соединения. В узком интервале концентрации фторида рубидия 9.52-11.93 мас.% осаждаются Rb_2FeF_5 . Эвтектическая точка раствора, при котором происходит совместная кристаллизация Rb_2FeF_5 и Rb_3FeF_6 содержит 14.15 мас.% RbF и 3.14 мас.% FeF_3 . Исследования показывают, дальнейшее повышение концентрации RbF в интервале 15.98 - 55.64 мас.%, приводит к образованию в качестве твердой фазы гексафтороферрата (III) рубидия.

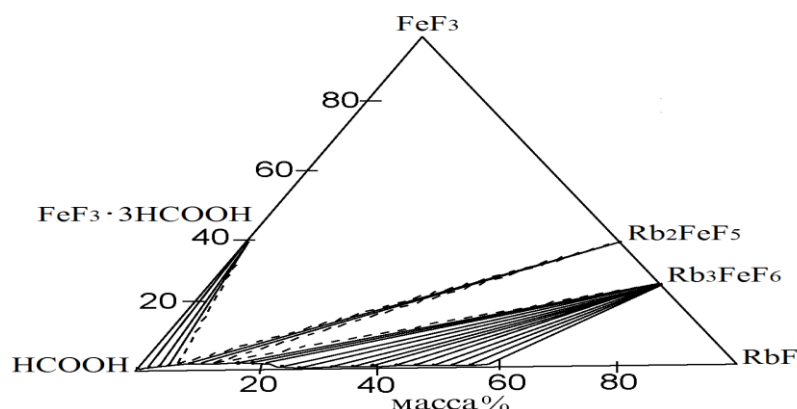


Рисунок 3.20. Диаграмма растворимости системы $\text{RbF} - \text{FeF}_3 - \text{HCOOH}$ при 25 °С

Система $\text{CsF} - \text{FeF}_3 - \text{HCOOH}$ при 25 °С. Полученные экспериментальные данные по растворимости и взаимодействия в системе при 25 °С приведены на рис. 3.21 и в табл. 3.21. Исследование показало, что в системе образуются сольват

фторида железа (III) $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$, пента- и гексафтороферраты (III) цезия и сольват фторида цезия $\text{CsF} \cdot \text{HCOOH}$. Прибавление фторида цезия в насыщенный муравьинокислой раствор фторида железа (III) приводит к повышению его растворимости до 3.62 мас.%. Определение состава твёрдых фаз показало, что в интервале концентрации фторида цезия 0 - 6.98 мас.% в системе образуется сольват состава $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$. Увеличение растворимости фторида железа (III) свидетельствует о наличии комплексобразования в системе. Эвтектическая точка раствора, то есть совместная кристаллизация сольвата фторида железа (III) и пентафтороферрата (III) цезия, содержит 3.62 мас.% FeF_3 и 9.24 мас.% CsF . Исследование показало, что в узком интервале концентрации CsF 11.73 - 15.35 мас.% образуется комплексный фторид пентафтороферрата (III) цезия. Затем дальнейшее повышение концентрации фторида цезия увеличивает растворимость трифторида железа, и в результате образуется комплексный фторид Cs_3FeF_6 . Эвтектическая точка совместной кристаллизации пентафтороферрата (III) и гексафтороферрата (III) цезия, содержит 3.49 мас.% FeF_3 и 17.66 мас.% CsF . Дальнейшее увеличение концентрации CsF в интервале 22.08 - 59.74 мас.%, приводит к образованию гексафтороферрат (III) цезия. В связи с незначительной растворимости фторида железа (III) в насыщенном муравьинокислом растворе фторида цезия ветвь кристаллизации последнего лежит на кривой растворимости фторида железа (III).

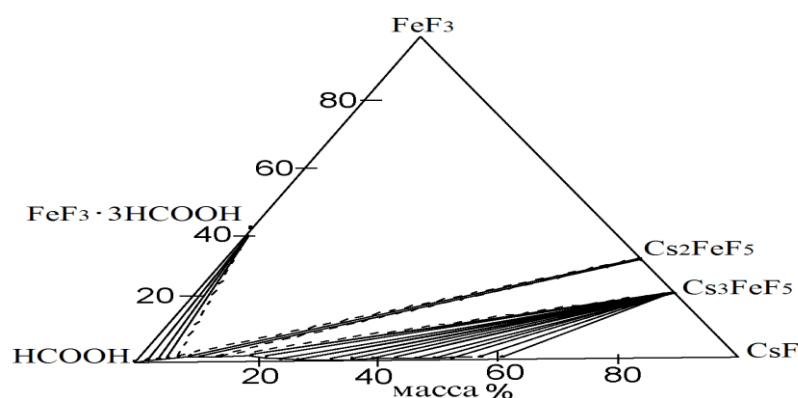


Рисунок 3.21. Диаграмма растворимости системы $\text{CsF} - \text{FeF}_3 - \text{HCOOH}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

Исследование систем фторидов 3d-переходных металлов (II,III) - фторид щелочного металла – муравьиная кислота, показывает, что в системах фториды 3d – переходных металлов (II) – фториды щелочных металлов – муравьиная кислота образуются безводный фторид марганца (II), и сольваты фторидов состава $MF_2 \cdot 2HCOOH$ (M - кобальт, никель, медь и цинк), трифторометаллаты (II) щелочных металлов. Также образуются фазы переменного состава с общей формулой $nM_I M_{II} F_3 \cdot nMF$ (M_I - K, Rb, Cs; M_{II} – Co, Ni, Cu, Zn).

В системах фторид хрома (III), железа (III)) – фториды щелочных металлов – муравьиная кислота кристаллизуются сольваты фторидов состава $MF_3 \cdot 3HCOOH$ (M = Cr, Fe). Также в данных системах образуются пентафторометаллаты и гексафторометаллаты (III) щелочных металлов с общей формулой $M_I M_{II} F_5$, $M_I M_{II} F_6$ (M_I = K, Rb, Cs и M_{II} = Fe, Cr). $MnF_2 \cdot 2H_2O$ в муравьиной кислоте дегидратируется с образованием безводного MnF_2 .

Фториды 3d – переходных металлов (II) сначала дегидратируются, затем сольватируются с образованием сольватов состава $MF_2 \cdot 2HCOOH$. В системах в результате взаимодействия образуется безводный фторид марганца (II), сольватированные фториды, безводные комплексные фториды состава MMF_3 , и фазы переменного состава (M= K, Rb, Cs) (M= Mn, Co, Ni, Cu, Zn).

На основании полученных результатов исследования выявлены следующие последовательности:

а) с уменьшением ионного радиуса 3d – переходного металла (II) способность к дегидратации уменьшается от фторида марганца (II) к фториду цинка (II), а к сольватации увеличивается, к комплексообразованию уменьшается; высаливание комплексного фторида уменьшается в ряду $MnF_2 \rightarrow ZnF_2$.

б) при одинаковом анионе с увеличением ионного радиуса щелочного металла способность к высаливанию уменьшается от фторида калия к фториду к фториду цезия.

в) при одинаковом внешнесферном катионе в зависимости от ионного радиуса 3d-переходных металлов (II) увеличивается растворимость их фторидов,

и способность к высаливанию уменьшается от фторида марганца (II) к фториду цинка (II) и от фторида хрома (III) к фториду железа (III).

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ФТОРИДОВ

4.1. Исследование термической устойчивости синтезированных гидратированных фторидов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II)

На рис 4.1. представлена дериватограмма $MnF_2 \cdot 4H_2O$ снятая на атмосфере воздуха. Анализ полученных данных показывает, что тетрагидратфторида марганца (II) в одну стадию легко теряет все четыре молекулы воды. В пользу этого говорит тот факт, что на дериватограмме наблюдается эндоэффект при 45 - 105 °С и потери массы 43.52 мас.%, что соответствует удалению четырех молекул воды. На кривой ДТА при повышении температуры до 190 °С не фиксируется другой термический эффект. Однако на кривой ТГ замечается незначительная плавная уменьшение в массе, что свидетельствует о протекании незначительного пирогидролитического процесса.

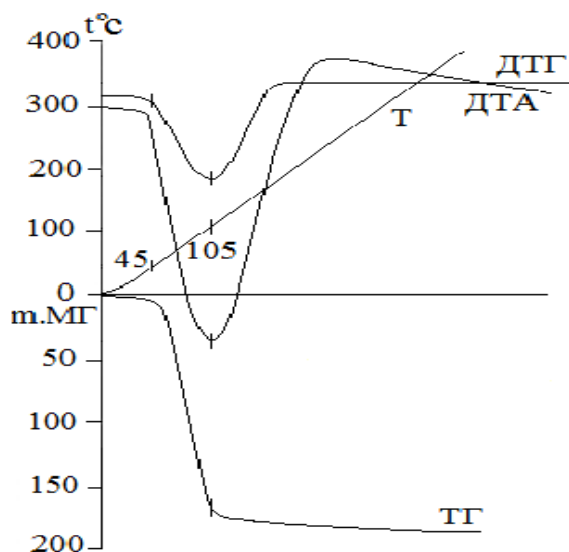


Рисунок 4.1. Дериватограмма $MnF_2 \cdot 4H_2O$

Дериватограмма тетрагидрата фторида кобальта (II) приведена на рис.4.2. Эндотермический эффект при 65-155 °С, который сопровождается потерей массы 42.6 мас.%, обусловленный удалением четырех молекул воды. На кривой ДТА при повышении температуры до 550 °С не фиксируется другой термический эффект. Однако на кривой ТГ выше 300 °С замечается незначительная плавная

уменьшение в массе, что свидетельствует о протекании незначительного пирогидролита.

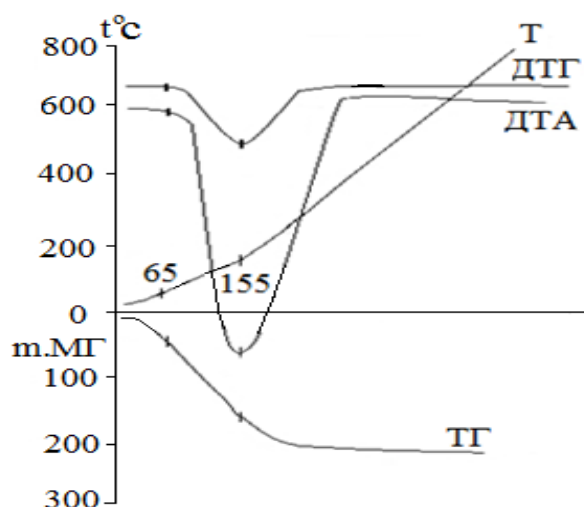


Рисунок 4.2. Дериватограмма $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Дериватограммы тетрагидратов фторидов никеля (II) и цинка (II) идентичны с дериватограммами фторидов марганца (II) и кобальта (II). Разница заключается в температурах проявления эндоэффектов.

На рис. 4.3 и 4.4. представлены дериватограммы $\text{mNiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

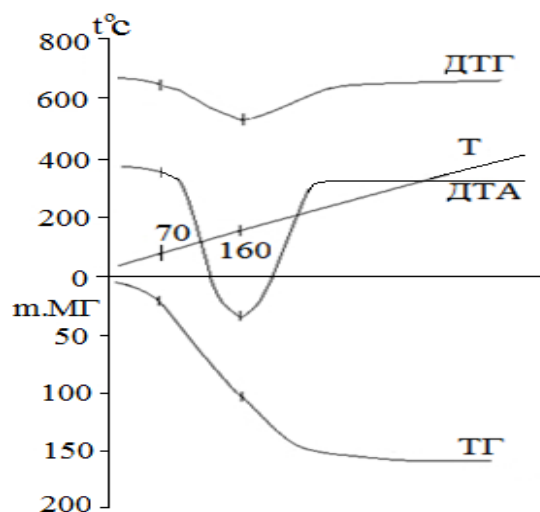


Рисунок 4.3. Дериватограмма $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Анализ полученных данных показывает, что тетрагидрата фторида никеля (II) и тетрагидрата фторида цинка (II) в одну стадию легко теряют все четыре молекулы воды. В пользу этого говорит тот факт, что на дериватограмме наблюдаются эндоэффекты для $\text{mNiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 70-160 °С и для $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при

85-170 °С (рис 4.3 и 4.4). Потеря массы от начальной навески при этом составляет 42.64 мас.% и 41.02 мас.% соответственно.

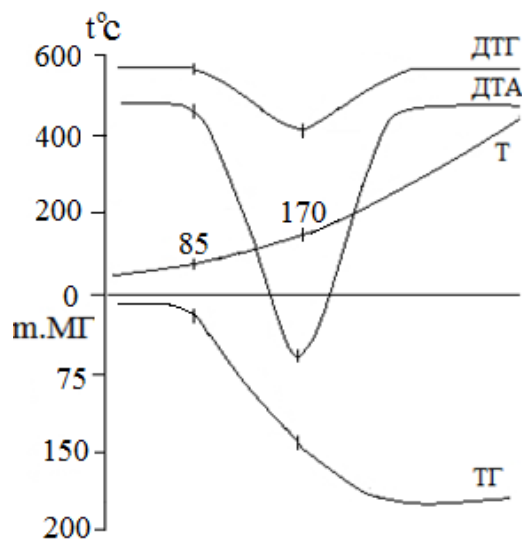


Рисунок 4.2. Дериватограмма $ZnF_2 \cdot 4H_2O$

Нами были проведены химический анализ с промежуточными продуктами термического разложения выше указанных кристаллогидратов, при различных температурах, с целью определения природ термических эффектов. Массовая доля продуктов термического разложения тетрагидратов при различных температурах в атмосфере воздуха приведено в таблице 4.2-4.5. и на рис. 4.5.

Таблица 4.2.

Массовая доля продуктов термического разложения тетрагидрата фторида марганца (II)

№	Температура, °С	Убыль массы, %	Содержание, мас.%			
			Mn	F	H ₂ O	O
1	25	-	33.28	23.08	43.64	-
2	50	18.46	38.84	26.86	34.29	-
3	80	28.76	46.82	32.36	20.83	-
4	100	36.72	52.63	36.38	10.98	-
5	140	41.85	59.14	40.84	-	-
6	170	44.96	59.91	39.25	-	0.83
7	230	45.22	60.04	38.78	-	1.16

8	300	45.46	60.34	38.41	-	1.24
9	400	46.31	61.17	37.29	-	1.52
10	500	47.32	61.85	36.21		1.93

Таблица 4.3.

Массовая доля продуктов термического разложения тетрагидрата фторида кобальта (II)

№	Температура, °С	Убыль массы %	Содержание, мас. %			
			Co	F	H ₂ O	O
1	25	-	34.89	22.52	42.57	-
2	50	11.52	39.25	27.16	33.57	-
3	100	22.42	44.08	28.57	27.15	-
4	150	35.56	55.63	35.82	8.53	-
5	200	41.98	60.79	39.28	-	-
6	250	42.58	60.81	39.16	-	-
7	310	43.06	61.46	31.38	-	4.06
8	400	44.73	61.63	31.71	-	6.64
9	500	45.55	61.92	28.76	-	9.34

Таблица 4.4.

Массовая доля продуктов термического разложения тетрагидрата фторида никеля (II)

№	Температура °С	Убыль массы %	Содержание, мас. %			
			Ni	F	H ₂ O	O
1	25	-	34.87	22.53	42.58	-
2	75	14.54	39.92	25.73	34.33	-
3	100	23.75	44.12	28.42	27.44	-
4	150	37.98	56.93	36.96	6.08	-
5	200	42.54	60.75	39.24	-	-
6	300	42.56	60.74	39.25	-	-
7	350	43.15	61.54	33.28	-	5.16
8	400	44.28	61.84	30.53	-	7.59
9	500	45.16	62.08	29.25	-	8.59

Таблица 4.5

Массовая доля продуктов термического разложения тетрагидрата фторида цинка (II)

№	Температура °С	Убыль массы, %	Содержание, мас. %			
			Zn	F	H ₂ O	O
1	25	-	37.15	21.64	41.19	-
2	100	17.52	40.16	24.48	35.34	-
3	150	27.52	49.17	28.72	22.10	-
4	200	36.51	62.38	36.48	1.13	-
5	250	41.18	63.12	36.87	-	-
6	300	41.16	63.11	36.89	-	-
7	350	42.56	64.04	31.96	-	3.98
8	400	43.22	64.14	30.08	-	5.76
9	450	43.98	64.95	27.42	-	7.62
10	500	44.03	65.12	26.97	-	7.89

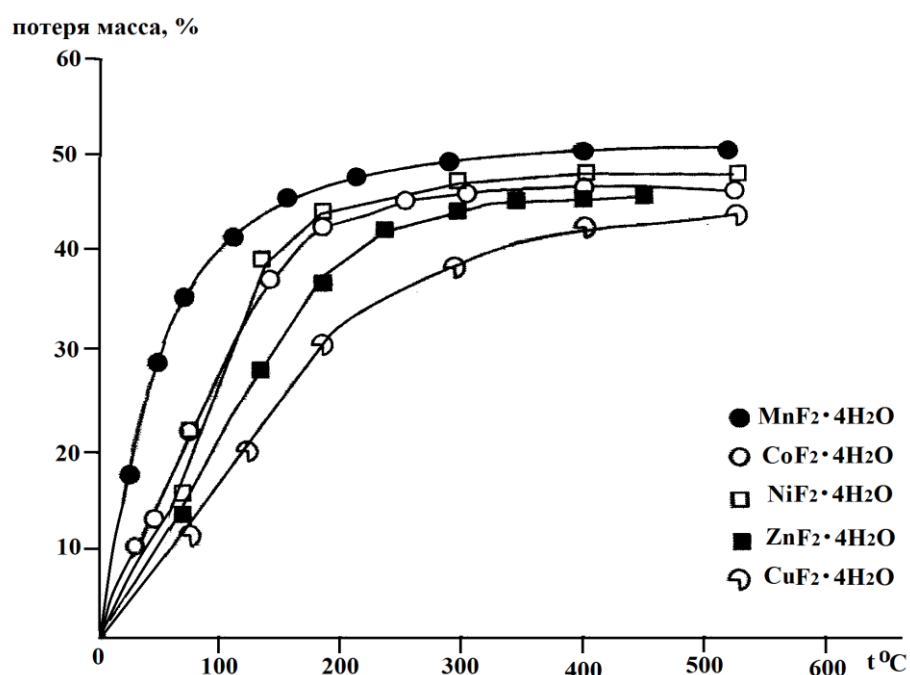


Рисунок 4.5. Зависимость потерь массы гидратированных фторидов марганца, кобальта, меди и цинка (II) от температуры

Данные по результатам химического анализа на продукты термического разложения $\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показывают, что обезвоживание продукта происходит до 170 °C, обезвоживание продукта протекает. В результате нагревания выше 250 °C

протекает пирогидролит фторида марганца. Также обезвоживание тетрагидратов фторидов кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) до 200-250 °С происходит без протекания процессов пирогидролита обезвоживание продуктов. Повышение температуры приводит к пирогидролиту этих фторидов соответственно. Однако следует, отметить, что в результате дегидратации выше названных тетрагидратов фторидов образуются безводные фториды.

Дериватограмма дигидрата фторида меди (II) характеризуется двумя эндоэффектами при 75–160 °С и 285–350 °С (рис.4.6). При первом эндоэффекте до начала второго, убылью массы соответствует значение 27.64 мас.%, что свойственно удалению двух молекул H₂O. Второму эндоэффекту при 280-350 °С соответствует 14.63 мас.% потеря массы.

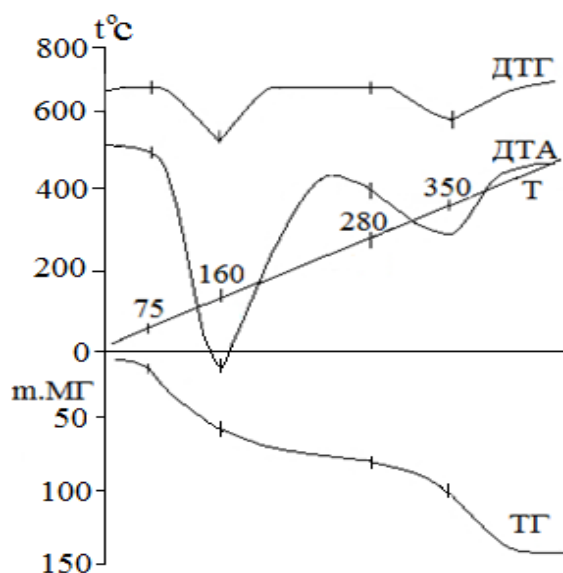


Рисунок 4.6. Дериватограмма CuF₂·2H₂O

Для объяснения природы термических эффектов продукты разложения при разных температурах подвергались химическому анализу.

Химический анализ показывает, что нагревание дигидрата фторида меди (II) до 160 °С в результате пирогидролита приводит к потере одной молекулы воды. Убыль массы составляет 26.55 мас.%. На кривой ДТА при повышении температуры до 280 °С никаких изменений термического эффекта не наблюдается. Следует, отметить, на термогравиметрической кривой наблюдается убыль массы равной

4.32 мас.%. Второму эндоэффекту на кривой ДТА соответствует убыль массы 11.37 %.

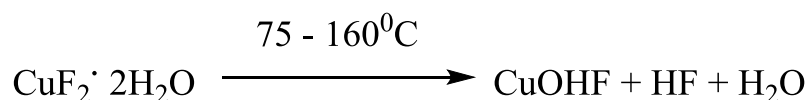
Массовая доля продуктов термического разложения дигидрата фторида меди (II) $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при разложения в различных температурах представлены в табл. 4.6 и на рис. 4.6.

Таблица 4.6.

Массовая доля продуктов термического разложения дигидрата фторида меди (II)

№	Температура °С	Убыль массы %	Содержание, мас%			
			Cu	F	H ₂ O	O
1	25	-	46.28	27.53	26.17	-
2	100	13.78	49.47	29.96	20.56	-
3	125	16.14	54.36	32.42	13.19	-
4	150	21.14	63.84	23.78	-	12.36
5	200	27.47	64.38	19.24	-	16.36
6	300	33.26	71.15	12.06	-	16.78
7	400	37.55	73.97	7.32	-	18.69
8	500	42.66	80.08	-	-	19.89

Результаты химического анализа продуктов термического разложения дигидрата фторида меди $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показывают, что выше 130 °С происходит пирогидролит продукт и убыль массы равна 42.24 мас.%. Кроме того полученные данные объясняют природу термоэффектов. Так как на кривой ТГ наблюдается эндоэффект при 75-160 °С что соответствует потери двух молекул воды. Следует отметить при этом эндоэффекте, в результате пирогидролита удаляется молекула фтористого водорода и одной молекулы воды с образованием гидрофторида меди (II) по уравнению



Однако, пиролиз при втором эндоэффекте усиливается и доходит до конца с образованием оксида меди (II).

4.2. Исследование термической устойчивости синтезированных гидратированных фторидов хрома (III) и железа (III)

На дериватограмме тригидрата фторида хрома (III) (рис.4.7) зафиксировано два эндоэффекта при 160 – 250 °С и 470-550 °С. При первом эндоэффекте до начала второго, убылью массы соответствует значение 28.76 мас.%, с удалением 2.5 молекул H₂O. На кривой ДТА при дальнейшем повышении температуры, от 280 °С до 460 °С ни каких изменений термического эффекта не наблюдается. Следует отметить, что на термогравиметрической кривой наблюдается убыль массы равной 11.05 мас.%. Второму эндоэффекту на кривой ДТА при 470-550 °С соответствует убыль массы 13.51 мас.%. Общая потеря массы составляет 53.32 мас.%.

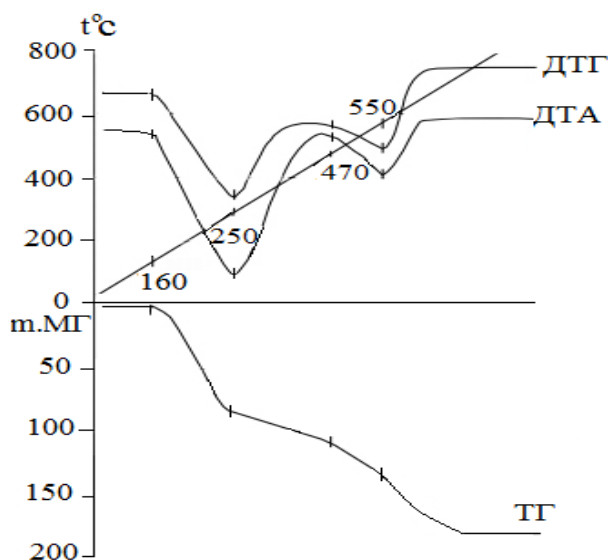


Рисунок. 4.7. Дериватограмма CrF₃·3H₂O

Дериватограмма FeF₃·3H₂O снятая на атмосфере воздуха показана на рис.4.8, в котором зафиксировано два эндоэффекта. Эндотермический эффект при 145-190 °С способствует потере 2,5 молекул воды. Убыль массы составляет 28.12. мас.%. При повышении температуры до начала второго эндоэффекта как видно из кривой ДТА, ни каких изменений термического эффекта не

наблюдается. Однако в интервале температур 210-460 °С наблюдается плавная убыль в массе, равной 10.92 мас.%. Затем при 480-570 °С начинается второй эндоэффект. Убыль массы при этом эндоэффекте равно 12.76 мас.%, а общая потеря массы составляет 51.98 мас.%.

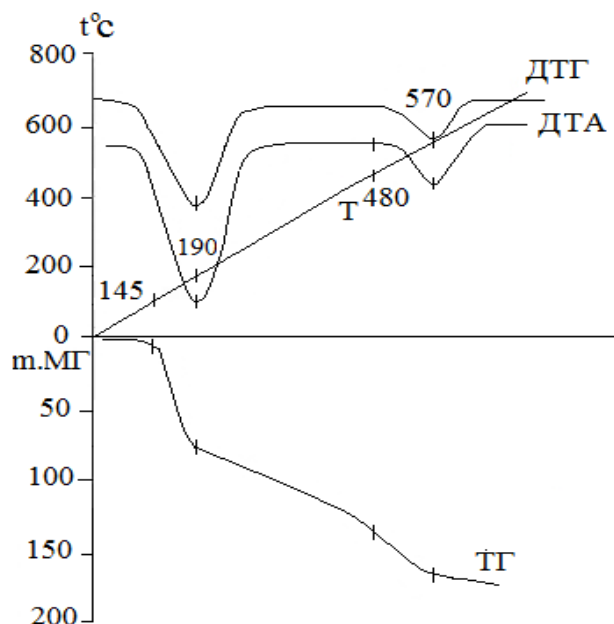


Рисунок. 4.8. Дериватограмма FeF₃·3H₂O

Известно, что фториды хрома (III) и железа (III) хорошо подвергаются пиролизу. Были проведены химический анализ с промежуточными продуктами термического разложения тригидратов фторида хрома (III) и железа (III), при различных температурах, с целью определения природ термических эффектов. Массовая доля продуктов термического разложения тетрагидратов при различных температурах в атмосфере воздуха приведено в таблице 4.7, 4.8. и на рис. 4.9

Таблица 4.7

Массовая доля продуктов термического разложения тригидрата фторида хрома (III) в атмосфере воздуха

№	Температура °С	Убыль массы %	Содержание, мас%			
			Cr	F	H ₂ O	O
1	25	-	31.42	34.98	33.09	-
2	100	4.52	32.96	35.92	31.11	-

3	180	5.18	33.73	37.05	29.21	-
4	250	25.33	44.62	35.14	15.42	4.81
5	300	33.05	44.86	32.59	15.44	7.07
6	400	43.42	54.12	19.73	8.95	17.18
7	500	50.08	65.24	8.08	-	26.64
8	570	53.82	67.26	2.65	-	30.07
9	650	54.09	68.14	1.08	-	30.76

Таблица 4.8

Массовая доля продуктов термического разложения тригидрата фторида железа (III) в атмосфере воздуха

№	Температура °С	Убыль массы %	Содержание, мас. %			
			Fe	F	H ₂ O	O
1	25	-	33.52	34.14	32.34	-
2	50	-	33.53	34.15	32.29	-
3	100	6.55	35.58	36.96	27.45	-
4	150	11.96	42.57	32.82	22.76	1.84
5	175	25.56	46.68	31.72	15.02	6.56
6	200	31.06	49.62	28.19	13.54	8.63
7	300	42.55	50.31	22.32	11.27	16.08
8	400	49.97	55.46	17.76	9.16	17.61
9	500	51.42	68.24	2.48	1.02	28.25
10	600	52.18	70.05	-	-	29.94

По результатам химического состава продуктов разложения три гидрата фторидов хрома и железа (III) можно объяснить природу термоэффектов на дериватограммах соответствующих гидрофторидов. Согласно первому эндоэффекту на кривой ДТА и рассчитанная убыль в массе по ТГ способствует потере 2.5 молекул H₂O.

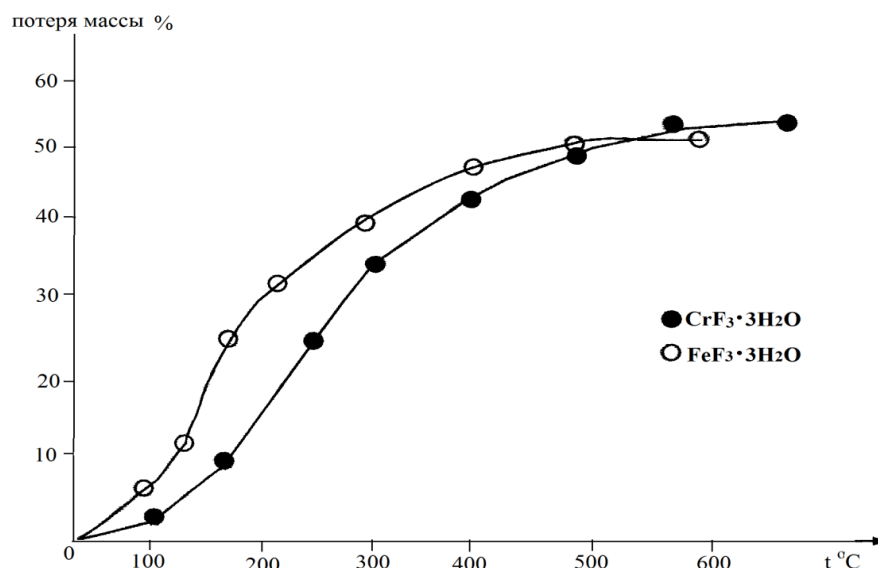
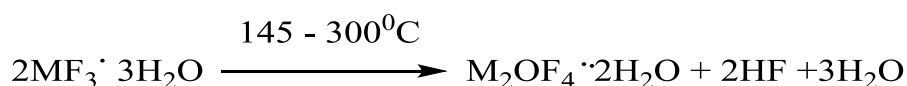
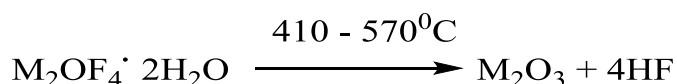


Рисунок 4.9. Зависимость потерь массы гидратированных фторидов хрома и железа (III) от температуры

Однако по результатам химического анализа продуктов термического разложения FeF₃·3H₂O при различных температурах (табл. 4.7 и 4.8) при этом эндоэффекте в действительности происходит обезвоживание с одновременным пирогидроллизом продукта и удалением двух молекул фтороводорода и трех молекул воды с образованием оксифторидов состава M₂OF₄·2H₂O. Следовательно, процесс обезвоживания тригидратов фторидов хрома (III) и железа (III) можно выразить следующим уравнением:



При дальнейшем повышении температуры процесс пирогидролиз углубляется и при втором эндотермическом эффекте выше 210 °C и доходит до конца, в результате образуются Cr₂O₃ и Fe₂O₃ согласно уравнению:



Исследования показывают, что гидратированные фториды Mn, Co, Ni, Zn при термической дегидратации подвергаются незначительному пирогидролизу. Основным продуктом дегидратации являются безводные фториды марганца, кобальта, никеля и цинка с незначительными примесями соответствующих

оксифторидов металлов (II). Гидратированные фториды меди (II), хрома (III) и железа (III) претерпевают более глубокий пирогидролит, с образованием соответствующих оксидов.

Полученные нами результаты и литературные данные дают следующую последовательность. Температура дегидратации кристаллогидратов фторидов 3d-переходных металлов (II) при одинаковой дисперсности, возрастает от фторида марганца MnF_2 к фториду цинка ZnF_2 . На наш взгляд данную последовательность можно объяснить тем, что для катионов в ряду от Mn-Co-Ni-Cu-Zn уменьшаются ионные радиусы: Mn - 0.91 Å до Zn - 0.75 Å соответственно. Следовательно, в данном ряду увеличивается устойчивость гидратной оболочки. В связи с этим кристаллогидрат ZnF_2 теоретический является более устойчивым, чем другие кристаллогидраты этого ряда. Этот факт подтверждается на основе эксперимента.

Тригидрат фторида хрома (III) термически более устойчив, чем тригидратфторида железа (III).

4.3. ИК - спектры синтезированных гидратированных фторидов 3-d переходных металлов (II,III)

С целью выяснения характера и прочности связи молекулы воды в кристаллогидратах фторидов 3d-переходных металлов нами были изучены их ИК - спектры. Следует отметить, что полосы поглощения валентного - деформационного колебания молекул воды наблюдаются во всех ИК - спектрах кристаллогидратов 3-d переходных металлов (II,III).

Полосы поглощения деформационного и валентного колебания появляются в области $1640-1665\text{ см}^{-1}$ и $3300-3400\text{ см}^{-1}$. О наличии водородной связи O - H ...F свидетельствует смещение полос поглощения деформационного колебания в высокочастотной области, и валентного колебания в низкочастотной области ИК. К веерным, крутильным и маятниковым колебаниям можно отнести появление полос поглощения в низкочастотной области спектра при $600 - 1200\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что данное колебания становятся активным в результате координации молекул воды вокруг атома металла. Полосы поглощения, наблюдаемые в

области $450-550 \text{ см}^{-1}$ ИК – спектрах кристаллогидратов, на наш взгляд обусловлены валентным колебанием М – F связей. Необходимо отметить, что в спектре наблюдается слабое плечо при $400 - 410 \text{ см}^{-1}$. Это обусловлено влиянием кристаллического поля решетки и водородной связи O - H... F, что связано с небольшим снятием вырождения валентного колебания М – F связей.

4.4. Термическое исследование фторометаллатов (II, III) щелочных металлов

На дериватограмме фторида марганца наблюдается два термических эффекта при $50 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$ и $340 - 360 \text{ }^\circ\text{C}$ (4.10.a). Эндозффект при $50 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$ соответствует потере адсорбированной муравьиной кислоты. О природе экзозффекта при $340 - 360 \text{ }^\circ\text{C}$ судить однозначно трудно. Этот эффект, по – видимому, обусловлен сгоранием паров HCOOH. При дальнейшем повышении температуры происходит пирогидролит продукт и незначительная потеря массы. Также два термических эффекта зафиксированы на кривой ДТА трифтороманганата (II) калия, при $50 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$ - эндозффект и $320 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ - экзозффект (рис 4.10.б).

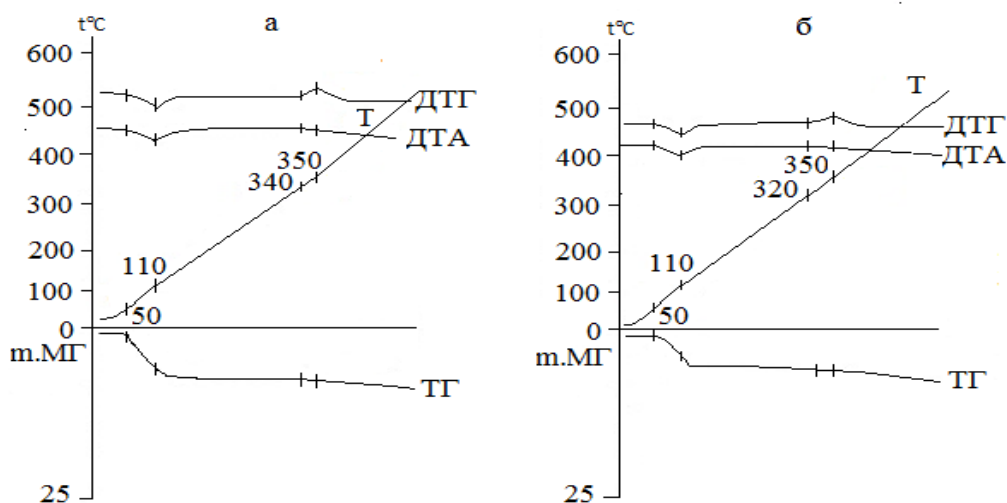


Рисунок 4.10. Дериватограммы: а - MnF_2 , б - KMnF_3

Глубокий эндозффект в интервале $70 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ на кривой ДТА дериватограммы $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ (рис 4.11.a) соответствует потере двух молекул муравьиной кислоты. В области $330 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается экзозффект, что появляется в результате сгорания паров муравьиной кислоты. На кривой ДТА

KCoF_3 зафиксирован эндоэффект при 60 - 105 °С, что соответствует улетучиванию адсорбированной HCOOH . Следует отметить, что повышение температуры в дальнейшем приводит экзоэффекту при 320 - 345 °С (рис. 4.11.б) обусловленный сгоранием органического остатка. Следует отметить, повышение температуры в дальнейшем приводит к пирогиролизу соединения.

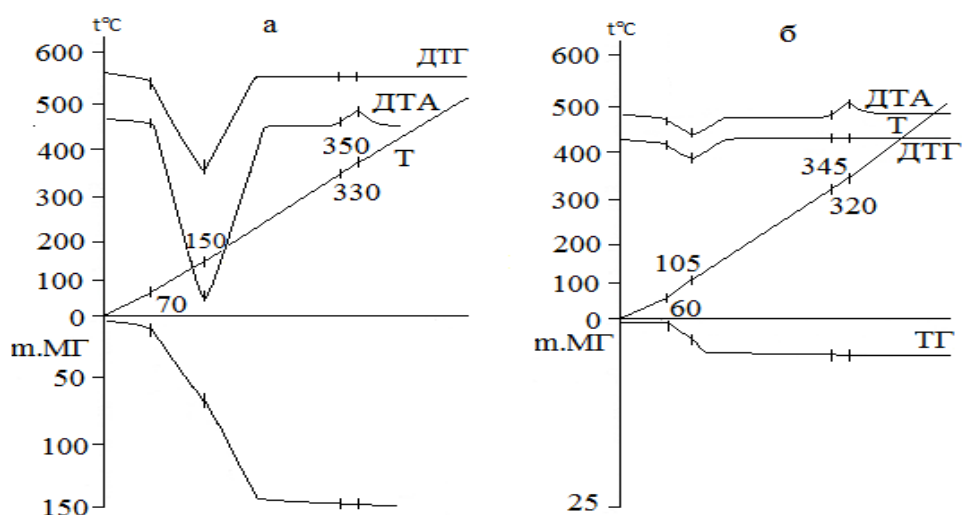


Рисунок 4.11. Дериватограммы: а - $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$, б - KCoF_3

На кривой ДТА $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ (рис. 4.12.а) наблюдается эндотермический и экзотермический эффект при 75 - 170 °С и 330 - 350 °С соответственно. На дериватограмме KNiF_3 , наблюдается две термических эффектов.

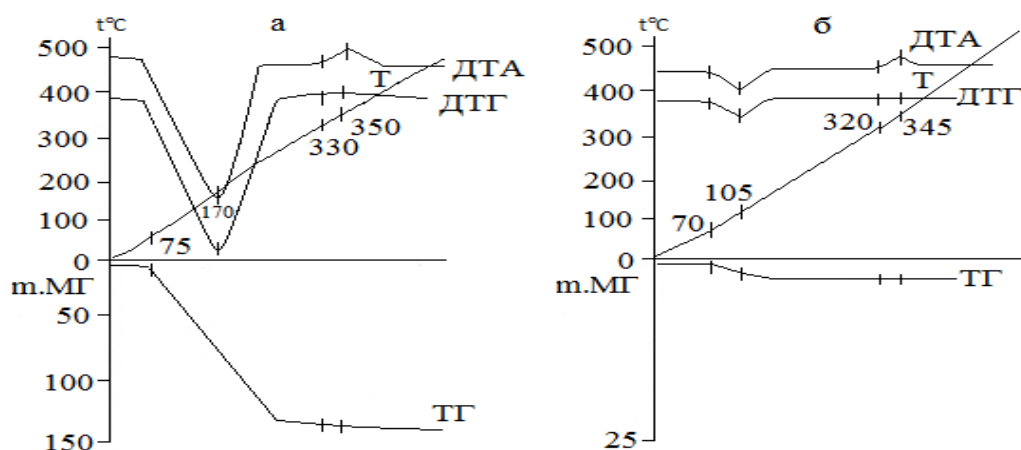


Рисунок 4.12. Дериватограммы: а - $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$, б - KNiF_3

Наблюдаемый эндоэффект при 70 - 150 °С обусловлен удалением молекул муравьиной кислоты. Экзоэффект наблюдается при 320 - 345 °С, что

соответствует сгоранию паров муравьиной кислоты (рис. 4.12.б) Нами обнаружено незначительное потеря массы при повышении температуры, что обусловлено пирогилизом.

На рис. 4.13.а и 4.13.б приведены дериватограммы $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ и KCuF_3 .

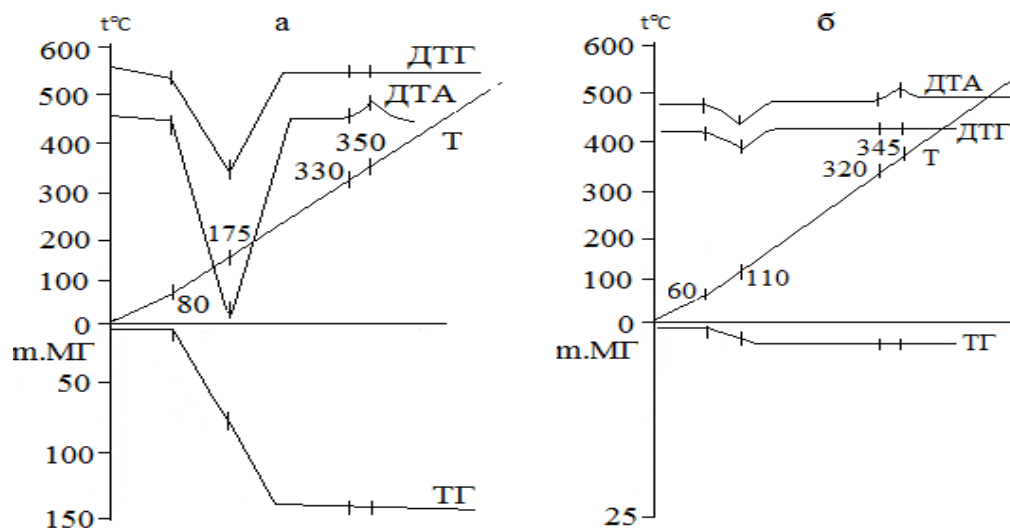


Рисунок 4.13. Дериватограммы: а - $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$, б - KCuF_3

На кривой ДТА $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ наблюдается эндоэффект при 80 - 175 °С с наличием потеря двух молекул HCOOH . Следует отметить, что до 300 °С не появляется термический эффект на кривой ДТА. Экзоэффект при 320 - 350 °С обусловлен сгоранием паров муравьиной кислоты. Незначительная потеря массы после десольватации, по-видимому, свидетельствует о пирогилизе продукта. На дериватограмме KCuF_3 (рис 4.13. б) также имеется два термических эффекта.

Эндоэффект в интервале температур 60 - 105 °С потере адсорбирован муравьиной кислоты, а экзоэффект при 315 - 345 °С сгоранию паров муравьиной кислоты. Незначительная потеря массы после удаления и сгорания муравьиной кислоты, начиная с 400 °С свидетельствует о протекании пирогилиза.

На дериватограмме $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ зафиксировано два термических эффекта (рис 4.14а). Эндоэффект при 80 - 180 °С сопровождается потерей массы 46.42 мас. %. Это связано удалением двух молекул HCOOH . Экзоэффект при 330 - 370 °С, результат сгорания паров HCOOH . В дальнейшем повышения температуры сопровождается пирогилизом остаточного соединения. Дериватограмма KZnF_3 также характеризуется двумя эффектами (рис 4.14.б).

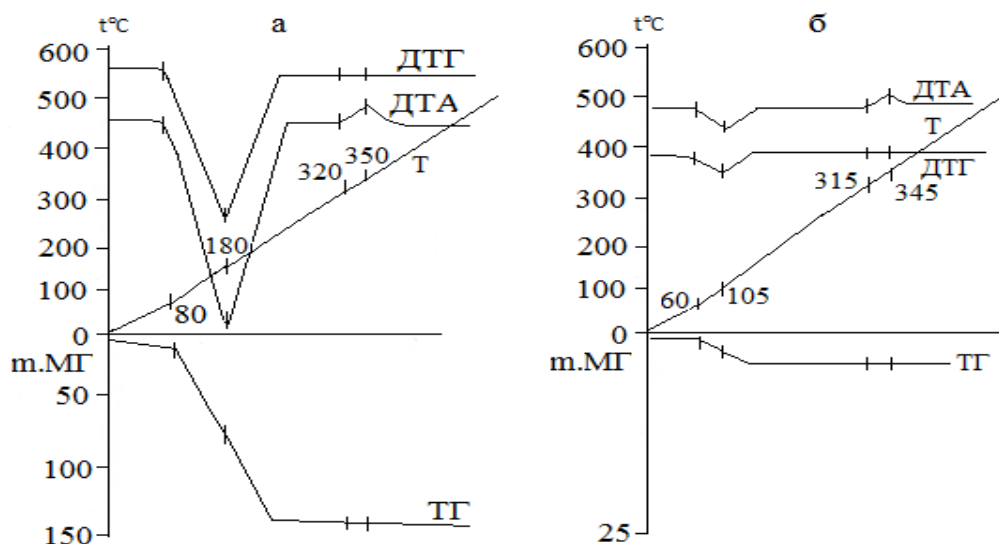


Рисунок 4.14. Дериватограммы: а - $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$, б - KZnF_3

Эндоэффект при 60-105 °С соответствует потере двух молекул HCOOH. В интервале температуры 315-345 °С на дериватограмме фиксируется экзоэффект связанный с сгоранием паров муравьиной кислоты. Незначительная потеря массы свидетельствует о протекании пирогидроллиза, при дальнейшем повышении температуры.

Дериватограмма RbMnF_3 характеризуется двумя эффектами эндотермический эффект при 60-110 °С и экзотермический эффект при 325-350 °С (рис.4.15.а). Эндоэффект при 60-110 °С связан с удалением адсорбированной муравьиной кислоты. Экзоэффект при 325-350 °С, по-видимому, связан со сгоранием паров муравьиной кислоты. Повышение температуры, начиная с 360 °С, приводит к уменьшению массы, что свидетельствует о наличии пирогидроллиза продукта.

При температуре 55-105 °С на кривой ДТА трифтороманганата (II) цезия (рис 4.15.б), наблюдается эндоэффект, обусловленный потерей муравьиной кислоты. Появление экзоэффекта при более высоких температурах 320-345 °С связано со сгоранием паров муравьиной кислоты. Дальнейшее повышение температуры выше 370 °С на кривой ТГ наблюдается убыль массы, о чём свидетельствует наличие частичного пирогидроллиза продукта.

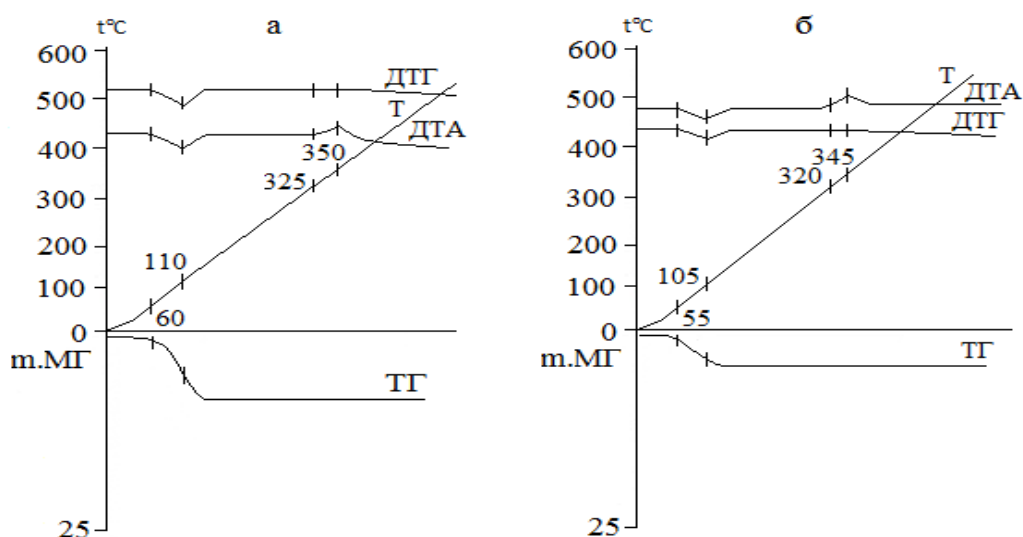


Рисунок 4.15. Дериватограммы: а – RbMnF₃, б - CsMnF₃

Наблюдается идентичность в термических эффектах на кривых ДТА RbCoF₃ и CsCoF₃ (рис. 4.16.а,б). Эндозэффект на дериватограмме трифторокобальтата рубидия при 65-110 °С обусловлен потере двух молекул НСООН. На кривой ДТА трифторокобальтата цезия эндозэффект наблюдается при 70-110 °С. Экзоэффекты на дериватограммах RbCoF₃ и CsCoF₃ при 320-350 °С и 325-355 °С соответствует сгоранию НСООН. Повышение температуры выше 340 °С сопровождается пиролизом продукта. Об этом свидетельствует уменьшение массы в незначительном количестве.

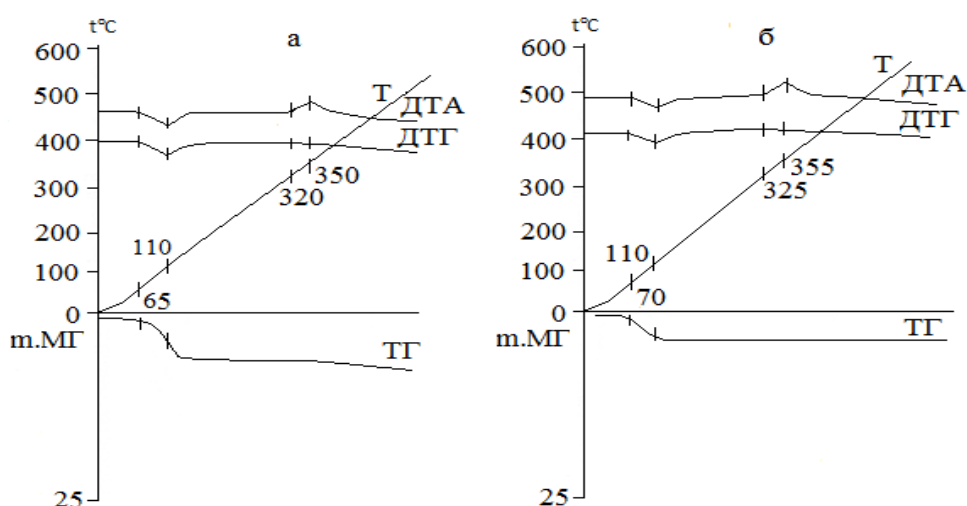


Рисунок 4.16. Дериватограммы: а – RbCoF₃, б - CsCoF₃

На кривых ДТА фтороникелатов (II) рубидия и цезия также наблюдается идентичность в термических эффектах (рис 4.17.а,б). Эндозэффекты при 60-110 °С

и 65-110 °С на дериватограммах соответствуют удалению адсорбированной муравьиной кислоты. Экзоэффект на дериватограмме RbNiF_3 при 315 - 340 °С и на дериватограмме CsNiF_3 при 315-345 °С соответствует сгоранию паров муравьиной кислоты. Выше температуры 340 °С происходит пирогидролит фтороникелатов (II) рубидия и цезия.

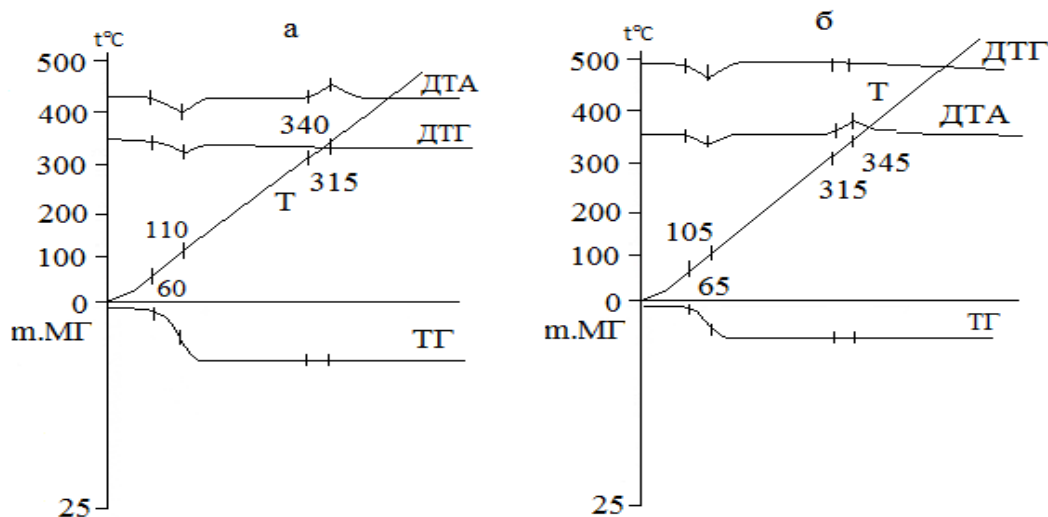


Рисунок 4.17. Дериватограммы: а – RbNiF_3 , б - CsNiF_3

На дериватограмме фторокупрата (II) рубидия зафиксирован эндоэффект при 70 - 110 °С связанный удалением двух молекул HCOOH . При увеличении температуры на дериватограмме фиксируется экзотермический эффект при 320 - 350 °С (рис 4.18.а). Выше температуры 340 °С наблюдается, незначительная плавная убыль массы за счёт пирогидролита продукта. На рис 4.18.б приведена дериватограмма фторокупрата (II) цезия.

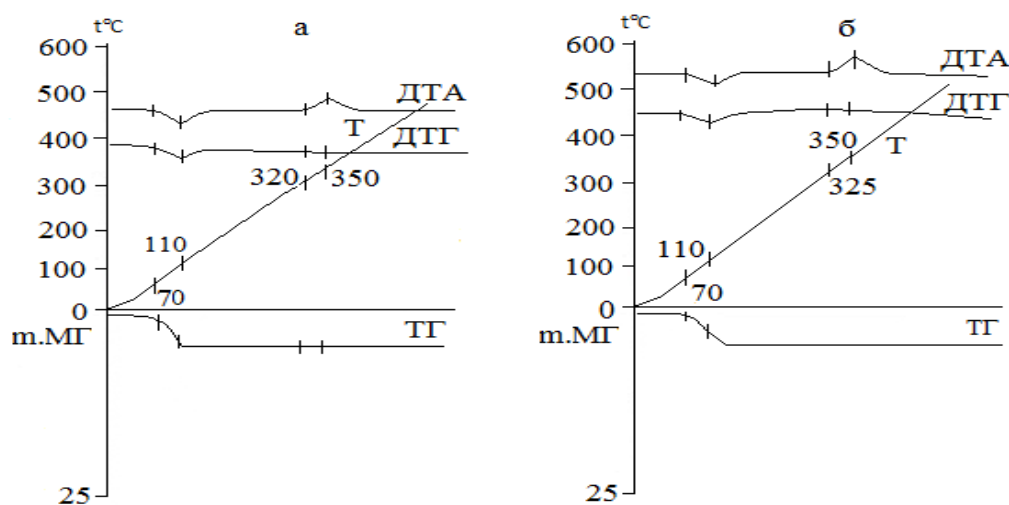


Рисунок 4.18. Дериватограммы: а – RbCuF_3 , б - CsCuF_3

На кривой ДТА эндотермический эффект зафиксирован в интервале 70 - 110 °С, обусловленный удалением адсорбированной муравьиной кислоты. Затем в интервале температуры 325 - 345 °С появляется экзотермический эффект соответствующий сгоранию паров муравьиной кислоты. При дальнейшем повышении температуры выше 330 °С на кривой ТГ наблюдается убыль в массе обусловленный пирогидроллизом продукта.

На рис 4.19.а,б представлены дериватограммы фтороцинкатов (II) рубидия и цезия. Дериватограмма этих фтороцинкатов похоже. На дериватограммах фтороцинката рубидия и фтороцинката цезия наблюдается эндоэффекты при 55-100 °С и 65-105 °С соответственно. На кривой ДТА $RbZnF_3$ экзоэффект проявляется в интервале при температур 320-345 °С, а на дериватограмме фтороцинката (II) цезия в интервале 320-350 °С. Проявление экзоэффектов связано с выгоранием паров муравьиной кислоты. Выше температуры 330 °С наблюдается незначительная уменьшения массы фтороцинкатов (II) рубидия и цезия связанная пирогидроллизом этих комплексных фторидов.

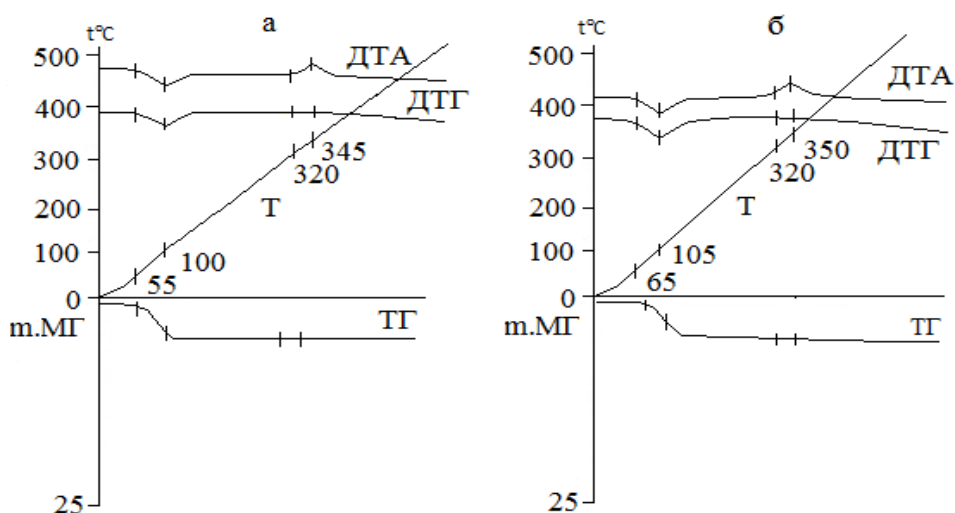


Рисунок 4.19. Дериватограммы: а – $RbZnF_3$, б - $CsZnF_3$

На рис.4.20.а,б приведены дериватограммы кристаллосольвата фторида хрома (III) и гексафторохромата (III) калия. Эндоэффект на кривой ДТА дериватограмме кристаллосольвата фторида хрома (III) $CrF_3 \cdot 3HCOOH$ при 150-220 °С относится потере трех молекул муравьиной кислоты. Экзоэффект при 325-350 °С отвечает сгоранию паров муравьиной кислоты (рис.4.20.а).

Дериватограмма K_3CrF_6 (рис.4.20. б) характеризуется эндоэффектом при 75-125 °С, обусловленный удалением адсорбированной муравьиной кислоты. При дальнейшем нагревании и повышении температуры в интервале 320-340 °С появляется экзоэффект в результате сгорания паров муравьиной кислоты. Повышение температуры выше 300 °С на термогравиметрической кривой приводит к незначительной потере массы обусловленным протеканием процесса пиролиза продукта.

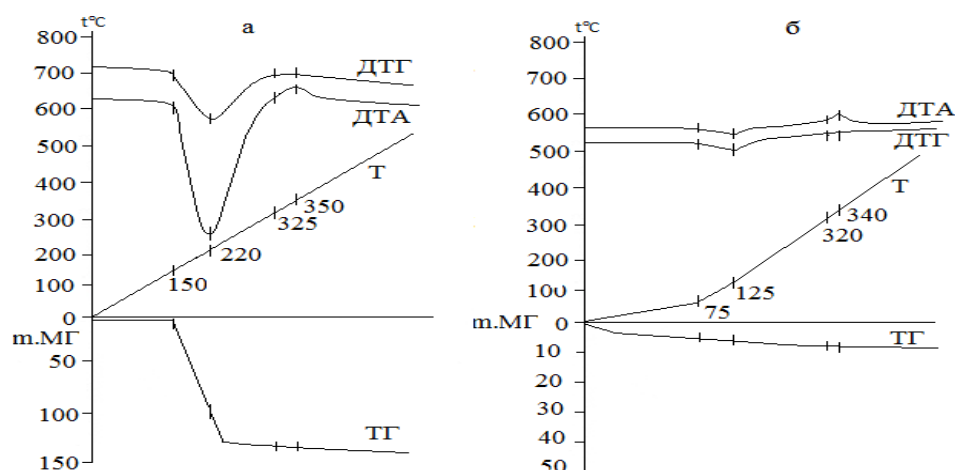


Рисунок 4.20. Дериватограммы: а – $CrF_3 \cdot 3HCOOH$, б - K_3CrF_6

На дериватограммах гексафторохроматов (III) рубидия и цезия также зарегистрированы по два термических эффекта (рис.4.21 а,б).

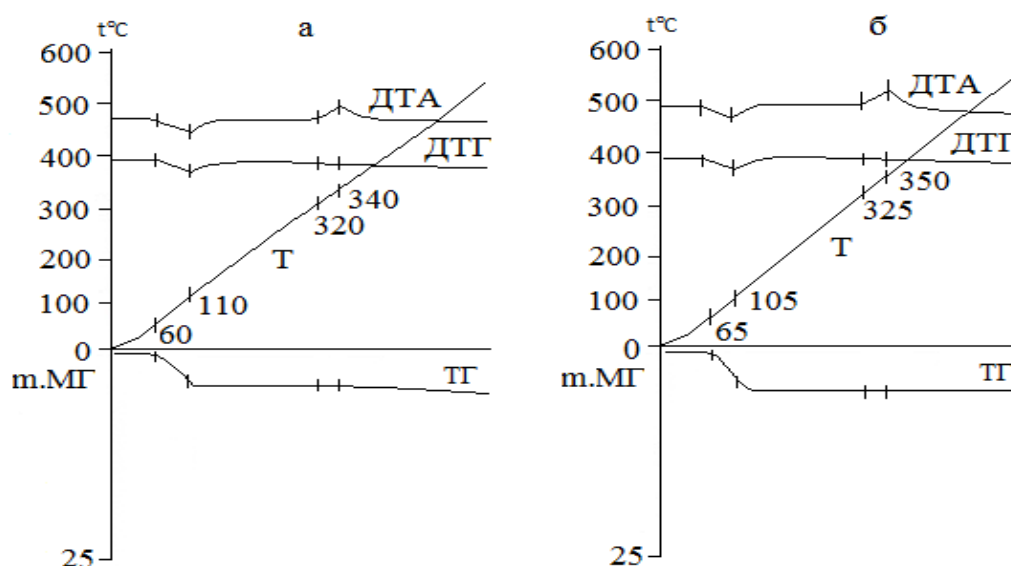


Рисунок 4.21. Дериватограммы: а – Rb_3CrF_6 , б - Cs_3CrF_6

На дериватограммах Rb_3CrF_6 и Cs_3CrF_6 наблюдаются эндоэффекты при 60 - 110 °С и 65 - 105 °С соответственно, обусловленные удалением $HCOOH$. На

дериватограммах гексафторохроматов (III) рубидия и цезия при повышении температуры наблюдаются экзоэффекты при 320 - 340 °С и 325 - 350 °С соответствующий выгоранием паров НСООН. Повышение температуры выше 350 °С на кривой ТГ наблюдается уменьшение массы, о чем свидетельствует наличие процесса пирогидроллиза.

На дериватограмме сольвата фторида железа (III) $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$ (рис. 4.22а) имеется эндоэффект в интервале температуры 130 - 190 °С и при этом происходит 54.74 мас.% потеря массы продукта, что соответствует трём молекулам НСООН. На кривой ДТА при повышении температуры в интервале 322 - 348 °С наблюдается экзотермический эффект, соответствующий выгоранию паров муравьиной кислоты. Дериватограмма гексафтороферрата (III) калия характеризуется слабым эндоэффектом при 70 - 120 °С на дериватограмме обусловленный потерей поглощенной НСООН, которая сопровождается не значительной убылью массы на термогравиметрической кривой. Дальнейшее нагревание образца приводит к пирогидроллизу, о чем свидетельствует незначительная плавная потеря массы (рис 4.22.б).

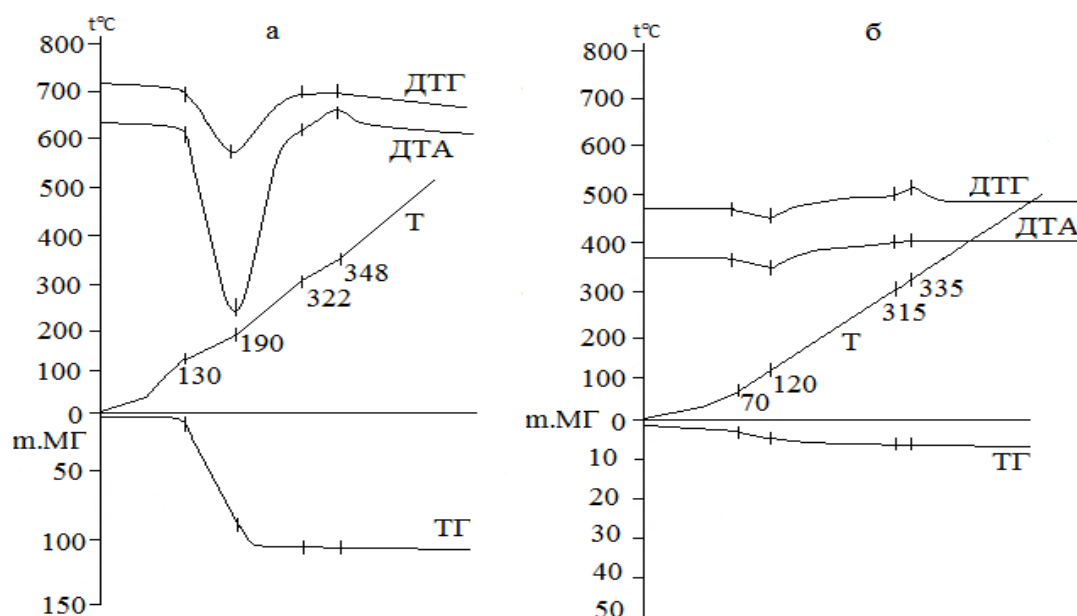


Рисунок 4.22. Дериватограммы: а – $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$, б - K_3FeF_6

Дериватограмма гексафтороферратов (III) рубидия и цезия приведены на рис. 4.23 а.б. Эти кривые идентичны дериватограмме K_3FeF_6 . На кривых ДТА гексафтороферратов (III) рубидия и цезия наблюдаются эндоэффекты при 60-110

°С и 60 - 115 °С соответственно. Дальнейшее повышение температуры в интервале 330 - 350 °С на дериватограмме Rb_3FeF_6 и в интервале 325 - 350 °С на дериватограмме Cs_3FeF_6 на кривой ДТА появляется экзоэффект обусловленным выгоранием паров муравьиной кислоты. При этом на термогравиметрической кривой наблюдается плавная убыль массы без проявления термического эффекта связанной с пиролизом гексафтороферратов (III) рубидия и цезия.

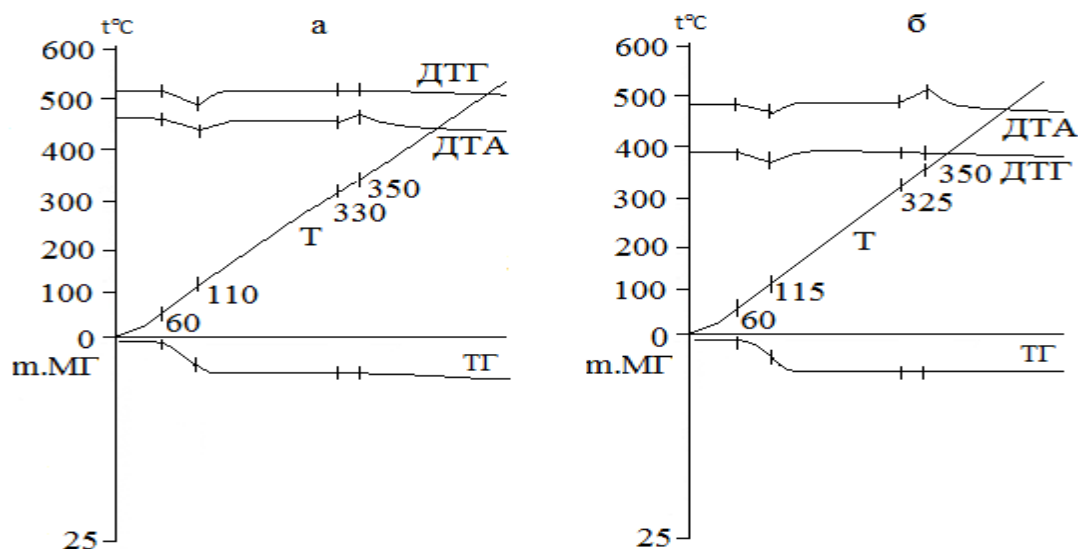


Рисунок 4.23. Дериватограммы: а – Rb_3FeF_6 , б - Cs_3FeF_6

4.5. Исследование фторометаллатов щелочных металлов методами ИК – спектроскопии

Инфракрасную спектроскопию – как эффективный современный физический метод широко используют для исследования строения молекул в различных отраслях химических наук. Поэтому для выяснения строения молекул фторометаллатов (II,III) щелочных металлов с общей формулой M(I)M(II)F_3 и $\text{M(I)}_2\text{M(III)F}_5$, где M(I)- K, Rb, Cs; M(II)- Mn; Co, Ni, Cu, Zn; M(III)- Cr, Fe и соответствующих сольватов. С целью устойчивости и характера связи молекул муравьиной кислоты были сняты и изучены их ИК - спектры поглощения.

В неорганических соединениях муравьиную кислоту рассматривают как координированную или как сольватированую молекулу. Следует отметить, что между этими типами муравьиной кислоты нет строгой разницы. Термин

сольватированная муравьиная кислота относится к молекулам кислоты связанным в кристаллическую решётку водородными связями с анионами либо слабыми координационными связями с металлом или теми и другими связями.

В таблицах 4.7 и 4.8 отражены результаты ИК- спектров полученных соединений.

Таблица 4.7.

ИК - спектры бинарных фторидов и фторометаллатов (II) щелочных металлов с муравьиной кислотой

Соединение	ν_{OH}	$\nu_{S-C=O}$	$\nu_{as-C=O}$	ν_{COOH}	ν_{M-F}
MnF_2	2810-3200	1350-1390	1560-1585	1685	-, 455
$KMnF_3$	2805-3195	1348-1385	1565-1570	1695	410, 458
$RbMnF_3$	2800-3190	1345-1380	1560-1575	1685	405-460
$CsMnF_3$	2810-3185	1350-1378	1564-1580	1688	410-465
$CoF_2 \cdot 2HCOOH$	2815-3200	1355-1390	1565-1583	1690	-, 470
$KCoF_3$	2805-3190	1360-1385	1560-1575	1690	410, 475
$RbCoF_3$	2810-3195	1345-1390	1563-1587	1688	410-470
$CsCoF_3$	2803-3190	1350-1385	1565-1580	1690	410-475
$NiF_2 \cdot 2HCOOH$	2810-3195	1357-1387	1560-1585	1690	-, 475
$KNiF_3$	2805-3205	1355-1390	1565-1580	1692	410,460
$RbNiF_3$	2815-3200	1360-1388	1560-1580	1684	405,460
$CsNiF_3$	2800-3195	1345-1385	1555-1575	1688	408,465
$CuF_2 \cdot 2HCOOH$	2805-3197	1355-1390	1558-1584	1690	-, 480
$KCuF_3$	2810-3190	1352-1395	1565-1585	1685	410,475
$RbCuF_3$	2815-3210	1360-1380	1560-1580	1690	410,470
$CsCuF_3$	2806-3198	1348-1387	1553-1582	1688	405,465
$ZnF_2 \cdot 2HCOOH$	2800-3185	1350-1385	1563-1585	1693	-, 475
$KZnF_3$	2814-3195	1355-1388	1565-1590	1690	409,470
$RbZnF_3$	2810-3190	1356-1380	1562-1587	1685	408,470
$CsZnF_3$	2805-3186	1345-1385	1554-1583	1688	410,475

Таблица 4.8.

ИК - спектры бинарных фторидов и фторометаллатов (III) щелочных металлов, с муравьиной кислотой

Соединение	ν_{OH}	$\nu_{S-C=O}$	$\nu_{as-C=O}$	ν_{COOH}	ν_{M-F}
$CrF_3 \cdot 3HCOOH$	2812-3188	1350-1395	1564-1588	1690	-,470
K_3CrF_6	2815-3195	1355-1393	1560-1585	1687	408,470

Rb_3CrF_6	2810-3198	1352-1390	1563-1578	1685	408,470
Cs_3CrF_6	2805-3196	1350-1385	1559-1583	1693	408,475
$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HCOOH}$	2800-3200	1353-1387	1562-1585	1688	-,475
K_3FeF_6	2804-3196	1354-1389	1561-1578	1685	408,460
Rb_3FeF_6	2795-3192	1350-1385	1555-1580	1690	405,465
Cs_3FeF_6	2805-3198	1348-1390	1555-1575	1690	405,455

Отнесение полос поглощения проводили с учетом литературных данных по фторидам [131]. Нами обнаружены полосы поглощения в области $450\text{-}475\text{ см}^{-1}$ и слабые плечи в интервале $405\text{-}410\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах сольватов выше указанных соединений. Следует отметить, что интенсивные полосы поглощения при $450\text{-}475\text{ см}^{-1}$ относятся валентным колебаниям М-Ф связей. Наблюдаемое в интервале $405\text{-}410\text{ см}^{-1}$ слабое плечо в ИК спектре на наш взгляд связано небольшим снятием вырождения валентного колебания металл - фтор связей. Это связано с влиянием кристаллической решетки. Следует отметить, что в ИК - спектрах выше приведённых сольватов зарегистрирован ряд полос поглощения которые зависят от колебаний функциональных групп или связанной или адсорбированной муравьиной кислоты в фторидах сольватов 3d-переходных металлов (II,III) и фторометаллатов щелочных металлов. К симметричным и антисимметричным валентным колебаниям карбонильной группы $\text{C} = \text{O}$ соответствуют полосы поглощения в интервале $1350\text{-}1390\text{ см}^{-1}$ и $1560\text{-}1590\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при $1685 - 1690\text{ см}^{-1}$ относятся к не ионизированной карбоксильной группы – COOH . [132]. Широкие полосы в ИК - спектрах в области $2800 - 3200\text{ см}^{-1}$ можно отнести, на наш взгляд, к валентным колебаниям OH - групп на который влияет спектр поглощения валентного колебания $\text{C} - \text{H}$ связей. Следует отметить, что по числу и положению полос поглощения связанных с её колебаниями можно судить о состоянии молекул муравьиной кислоты в соединениях. В ИК - спектрах изучаемых сольватов появляются полосы поглощения подтверждающие, что муравьиная кислота в них связана водородной связью типа $\text{O} - \text{H} \cdots \text{F}$ или слабо координирована вокруг иона металла. Также помимо поглощения не ионизированной карбоксильной группы в фторометаллатов (II,III) щелочных

металлов наблюдаются полосы поглощения по -ОН, -СО и -СН. На основании приведенных данных можно утверждать, что муравьиная кислота в сольватированных фторидов 3d-переходных металлов связана водородной связью типа О - Н.....F, а в фторокомплексах находится в адсорбированном состоянии, а не в сольватированном.

Индивидуальность соединений обнаруженных в системах кроме химического элементного анализа определяли методом рентгенофазового анализа. Трифлорометаллаты состава $M_I M_{II} F_3$ где M_I - калий и рубидий, M_{II} - марганец, кобальт, никель, и цинк $M_I M_{II} F_3$ где M_I - цезий, M_{II} - марганец, кобальт, никель и цинк соответствуют гексагональная решетка типа $BaTiO_3$ и имеют кубическую решетку типа перовскита. Трифторкупраты (II) щелочных металлов состава $MSuF_3$ образуют тетрагональную решетку. Для M_2CrF_5 и M_2FeF_5 где M - щелочные металлы свойственно ромбическая решетка, а M_3CrF_6 , M_3FeF_6 имеют – тетрагональную решетку.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследованы системы фторидов 3d-переходных металлов (II,III) – фториды щелочных металлов – муравьиная кислота – вода. Разработан метод синтеза фторидов 3- d переходных металлов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Fe и Cr . Установлены, что в системах с участием фторидов 3d - переходных металлов (II) образуются сольватированные соответствующие фториды, трифторометаллаты (II) щелочных металлов и фазы переменного состава. В системах с участием железа (III) и хрома (III) установлены образование три сольватов фторидов, пента– и гексафторометаллатов (III) щелочных металлов.
2. Изучено термическое разложение выделенных сольватированных двойных и комплексных фторидов 3d- переходных металлов (II,III). Установлено, что при одинаковой дисперсности температура дегидратации гидратов повышаются от фторида марганца (II) к фториду цинка (II) в зависимости от увеличения заряда ядра и уменьшения ионного радиуса 3-d переходных металлов. Кинетика дегидратации кристаллогидратов показывает, что при высокой температуре фториды Mn Co, Ni и Zn подвергаются частичному, а фторид меди (II) и фториды хрома(III) и железа (III)- глубокому пиролизу.
3. Разработан способ синтеза безводных бинарных фторидов 3-d переходного металлов (II,III) и фторометалатов (II) калия и рубидия, взаимодействием свежееосаждённых гидрооксокарбонатов 3-d переходных металлов с муравьинокислыми растворами гидрокарбонатов 3-d переходных металлов с муравьинокислыми растворами фторидов калия и рубидия. Найдены оптимальные соотношения компонентов и условия синтеза. Физико- химическими методами анализа были исследованы полученные безводные фториды 3-d переходных металлов (II,III) и фторометаллатов (II) щелочных металлов.
4. В результате исследования обнаружены следующие последовательности:

- найдено, что способность к дегидратации и комплекс образованию уменьшается с уменьшением ионного радиуса 3 - d переходного металла, тогда как сольватация увеличивается;
- с повышением степени окисления 3-d переходных металлов увеличивается способность их фторидов к комплексобразованию;
- при одинаковом отрицательном заряде внутренней сферы комплексов с возрастанием ионного радиуса металла – комплексообразователя способность к высаливанию уменьшается и возрастает термическая устойчивость фторокомплексов от фторида калия к фториду цезия;
- одинаковые катионы внешней сферы приводят к уменьшению высаливания в ряду от фторида марганца (II) к фториду цинка (II), и от фторида хрома (III) к фториду железа (III), в зависимости от увеличения ионного заряда и уменьшения ионного радиуса 3-d переходного металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганические соединения./ И.Г. Рысс - М.: Гос-химиздат, 1956. – 718 с.
2. Саймонс, Дж. Фтор и его соединения. / Дж. Саймонс - М.: Изд. ИЛ. – Т.1. 1953. – 501 с.
3. Икрами, Д.Д. Химия фторидов марганца. /Д.Д. Икрами, Р. Охунов, Н.Н. Левина, Г. Дадабаева // Рукопись деп. в ВИНТИ.– 1984. ж. Изв. АН Тадж. ССР. - № 4665-84.
4. Икрами, Д.Д. О системе $\text{HF} - \text{MnF}_2 - \text{H}_2\text{O}$. / Д.Д. Икрами, Р. Охунов, В. Каримов // Изв. АН Тадж. ССР.– 1975. - №2. (56).– С. 59 – 62.
5. Охунов, Р. Химия фторидов кобальта. /Р. Охунов, Д.Д. Икрами, Н.Н. Левина, М.Б. Икрами, А.А. Хасанова // Рукопись деп. в ВИНТИ. – 1985. ж. Изв. АН Тадж. ССР. - № 3382 - 85.
6. Брауэр, Г. Руководство по неорганическому синтезу./ Г. Брауэр - М.: Мир, – 1985. – Т.3. 315 с.
7. Икрами, Д.Д. Химия фторидов никеля. / Д.Д. Икрами, Р. Охунов, Н.Н. Левина, М. Б. Икрами, А.А. Хасанова // Рукопись деп. в ВИНТИ. – 1986. - №3780 – 86.
8. Островская, Т.В. Химические превращения кристаллогидратов фторидов железа, кобальта и никеля при нагревании. / Т.В. Островская, С.А. Амирова // Ж. неорган. Химии. – 1969. – Т. 14. - № 6.- С. 1443 – 1446.
9. Шендрик, В.П. Получение безводных фторидов алюминия, меди, никеля и ртути. / В.П. Шендрик, О.Д. Лях, Л.М.Ягупольский // Укр. хим. ж. – 1982. – Т. 48. - №10. - С.1108 – 1109.
10. Опаловский, А.А. Применение гексафторида серы в синтезе безводных фторидов железа, никеля и кобальта. / А.А. Опаловский, А.А., Е.У. Лобков, Ю.В. Захарьев, Л.Я. Кучумова // Ж. неорган. химии.- 1977. – Т.22. - №5. – С.1174 – 1177.
11. Алиев, Д. Система $\text{CuF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 0,10 и 25°C. / Д. Алиев // Ж. неорган. химии – 1970. - Т.15. - №3. – С. 889 – 890.

12. Николаев, Н.С. Получение безводного фторида меди. / Н.С. Николаев, Д. Алиев, А.С. Макаревич, М.А. Майфат // 3-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. Содержание докладов. – Одесса, – 1972. - С. 140 – 141.
13. Костюк, А.П. Получение бесводного дифторида меди. / А.П. Костюк, Л.М. Ягупольский // 4 –й Всес.симп по химии неорган. фторидов – Душанбе, 1975. Тезисы докладов. – М.: Наука. – 1975. - С. 37.
14. Михайлов, М.А. Синтез безводного фторида цинка. / М.А. Михайлов // 1–й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. Содержание докладов.– Новосибирск. – 1967. – С. 48.
15. Опаловский, А.А. Взаимодействие гексафторида серы с цинком и кадмием / А.А. Опаловский, Е.У. Лобков, Б.Г. Эренбург, В.Г. Шингарев // Изв. СО АН СССР. – 1974. - №4. Сер.хим. вып. 6. – С.83 – 86.
16. Алейников, Н.Н. Взаимодействие сульфата цинка с дифторидом ксенона / Н.Н. Алейников, Б.Л. Корсунский, А.Н. Карманов, Ф.И. Дубовский // 5-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. – Днепропетровск, 1978. Тезисы докладов. – М.: Наука. - 1978. – С.27.
17. Rimai, D.S. High temperature polymorphism in rutile structure fluorides. / D.S. Rimai // Mater. Res. Bull. – 1980. – V.15. - №4. – P. 489 – 492.
18. Brisk, M.A. Satellite radioelectronic spectrum of compound manganese. / M.A. Brisk, A.D. Boshier // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. - 1975. – V.7. - №1. – P.81-83.
19. Охунов, Р. Исследование взаимодействия и растворимости ди- и трифторидов некоторых 3d – переходных металлов с растворами фтористого водорода: дис. канд. хим. наук / Р. Охунов – Душанбе, 1977.-128 с.
20. Охунов, Р. Система $\text{NaF} - \text{MnF}_2 - \text{H}_2\text{O}$. / Р. Охунов Д.Д. Икрами, Г. Дадобоева // Докл. АН Тадж. ССР. – 1982. – Т.25. - №4. - С. 218 – 220.
21. Ипполитов, Е.Г. Изучение химического свойства фторидов 3d – переходных элементов. /Е.Г. Ипполитов, Б.М. Жигарновский, Т.А. Трипольская // 4-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. Душанбе. – 1975. Тезисы докладов. – М.: Наука. – 1975. – С.127.

22. Baratali, T. Hydrolysis of manganese fluoride. / T. Baratali, M. Abedin. // J. Inorg. Chem. – 1976. - V.38. - №3. – P. 604 – 606.
23. Ипполитов, Е.Г. Исследование фторидов 3d – переходных элементов. / Е.Г. Ипполитов, Т.А. Трипольская, Б.М. Жигарновский //ж. неорган. химии. – 1979. – Т.24. - №2. – С. 539 – 541.
24. Икрами, Д.Д. Взаимодействие и растворимость фторида кобальта с растворами фтороводородной кислоты. /Д.Д. Икрами, Р. Охунов, В. Каримов // Докл. АН Тадж. ССР. – 1975. – Т.18. - №1. – С.34 – 36.
25. Venerjee, V. Thermal investigation of metal fluoroberrilate hydrates and metal fluoride hydrates. /V. Venerjee, R.R. Biswas, C.N. Roy // Thermochim. acta.– 1981. - V.47. - №2. – P.179 – 188.
26. Верятин, У.Д. Термические свойства неорганических веществ. Справочник. / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, М.Г. Рябиков, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозин, И.В. – М.: Атом, 1965. – 458 с.
27. Ганкин, Н.Г. Справочник. Основные свойства неорганических фторидов. / Н.Г. Галкин – М.: Атом, 1975. – 400 с.
28. Ипполитов, Е.Г. О взаимодействии дифторида никеля с хлором. / Е.Г. Ипполитов, Т.А. Трипольская, Б.М. Жигарновский // Ж. неорган. химии. – 1978. – Т.23. - №6. – С.1672 – 1673.
29. Leisrburg, D.A.V. The reaction of NiCl₂ and NiF₂ with CO, NO, and CoF₂, CrF₂, MnF₂, CuF₂, ZnF₂ with CO in the argon matrices. / D.A.V. Leisrburg C.W.D. Kock // J. Phys. Chem. – 1971. – V.78. - №2. – P.134 – 142.
30. Samouel, M. Le syeme fluorure de baryum fluorure de cuivre. / M. Samouel // C. r. Acad. Sci. – 1970. – V. 270. - №22. – P.1805 – 1807.
31. Le Van, M., Thermal decomposition of dihydrate difluoride of copper. / M. Le Van, M., G. Perinet, P. Bianco // J Chem. Phys. at biol. – 1966. – V.63. - №5. – P. 719 – 727.
32. Пат. № 1501324 Франция. Sur guelgues monofluorures de chlorures with fluorures de metalligues. – 1967.

33. Кабалкина, С.С. Полиморфизм дифторида цинка при высоком давлении и температуры. / С.С. Кабалкина, Л.Ф. Верещагин, Л.М. Литягина // Физ. твердого тела. – 1969. – Т.11. - №5. – С. 1240 – 1243.
34. Кабалкина, С.С. Полиморфизм тетрагидратадифторида цинка. / С.С. Кабалкина, Л.Ф. Верещагин, Л.М. Литягина // Докл. АН СССР. – 1967. – Т.176. - №5. – С. 1044 – 1047.
35. Авхутский, Л.М. Водородная связь в тетрагидрадифторида цинка. / Л.М. Авхутский, Б.В. Буквецкий, Ю.В. Гагаринский, Г.А. Октябрьский, С.А. Полищук // Докл. АН СССР. – 1974. – Т.216. - №1. – С.116 – 119.
36. Eppeler, M. Wasserstofferbindungen in Fluorhaltigen festen Körpern. II. Kristallstruktur $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. / M. Eppeler, V. Massa // Z.anorg. all.Chem. – 1978. – В. 444. - №7. – Р.47 – 53.
37. Herstein, F.H. Crystal structures of chromium (III) fluoride trihydrate and chromium (III) fluoride pentahydrate. Structural chemistry of hydrated transition metal fluorides. Thermal decomposition of chromium (III) fluoride monohydrate. / F.H. Herstein, M. Kapon, G.M. Reisner // Z. Kristallogr. – 1985. – В.171. - №:3-4. – Р. 209 – 224.
38. Cousseins, J.C. Le système $\text{CrF}_3 - \text{CsF}$. / J.C. Cousseins, A. Kozak // C. r. Acad. Sci. – 1967. – В. 265. - №:18. – Р.991 – 993.
39. Михайленко, Я.И. Курс общей и неорганической химии. – М.: Высш. шк., 1966. – 664 с.
40. Ferey, G. Crystallisation of FeF_3 , $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and NH_4FeF_4 by hydrothermal method. / G. Ferey, M. Leblanc, R. Pape, M. Parraset, M.P. Bothorel – Razazi // J. Cryst. Growth. – 1975. – V.29. - №2. – Р.209 – 211.
41. Коттон, Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. - М.: Мир. – 1969. – Т.3. – 592 с.
42. Ипполитов, Е.Г. В. Термическое поведение фторидов железа. / Е.Г. Ипполитов, Ц.Г. Циклаури, Б.М. Жигарновский, С.В. Петров // 3-й Всес. симп. по химии неорганических фторидов. Содержание докладов. – Одесса, 1972. – С. 70 – 71.

43. Авт. свид. № 804575. СССР. Способ получения трифторида железа. / М.Е. Простаков, В.П. Кочергин, Л.И. Ермолова – Оpubл. в Б.И. – 1981.
44. Икрами, Д.Д. Система $\text{HF} - \text{CrF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. /Д.Д. Икрами, Р. Охунов // Докл. АН Тадж ССР. – 1975. - Т.18. - №8. – С.27 – 29.
45. Охунов, Р. Взаимодействие фторидов 3d – переходных и щелочных металлов в воде и уксусной кислоте: докторская диссертация / Р. Охунов.- Душанбе,1999. – 299 с.
46. Тимаков, А.А. Взаимодействие атомов фтора с хромом и его фторидами / А.А. Тимаков, В.М. Прусаков, С.Д. Дробышевский // 7-й Всес. симп. по химии неорган фторидов. – Душанбе, 1984. Тезисы докладов. - М.:Наука, 1984. – С.309.
47. Piere, M. Etude ionisations de fluorures chromes et zeries du fluorures et hlorures alkalies metalligues. /M. Piere, G.O. Jocelyne // C. r. Acad. Sci.– 1966. – В.262. - №24. – Р.1631 – 1634.
48. Дейчман, Э.Н. Исследование фтороферратов методом ИК– спектраскопии. / Э.Н. Дейчман, Ю.А. Харитонов, А.А. Шахназарян // Ж. неорган. химии. – 1971. – Т.16. - №12. – С.3271 – 3276.
49. Дейчман, Э.Н. О фтороферратах рубидия. / Э. Н Дейчман, И. В. Тананаев, А.А Шахназарян // Ж. неорган. химии. – 1970. – Т.15. - №2. – С.3364 – 3367.
50. Lorenz, M. Beitragezur Hydrolysevon Eisen (III) – salzlosungen. V. Eisen (III) – fluorid und fluoridhaltige Eisen (III) – salzlosungen. / M. Lorenz, F. Steibert, G. Kempe // J. Signalauf zei chnungimater – 1984. – В.12. - №35. – Р.185 – 194.
51. Tunguy, B. Fluoronitrides de irones. / Tunguy B., Pezat M., Wond A., Portier J // C. r. Acad. Sci. – 1975. – V.C 280. - №22. – Р.1327 – 1329.
52. Беляев, И.Н. Система $\text{MF}-\text{MnF}_2$ (M - Li, Na, K, Rb, Cs). / И.Н. Беляев, О.Я. Ревина // Ж. неорган. химии. – 1966. – Т.11. - №6. – С.1446 – 1450.
53. Chelkowski, A., Preparation and X – ray diffraction study KMgF_3 , KMnF_3 , KCoF_3 and KNiF_3 . / A. Chelkowski, P. Jakubowski, D. Kraska, A. Ratuzska, W. Zapart. // Acta phys. pol. – 1975. – V.A. 47. - №3. – Р.347 – 351.

54. Crocket, D.S. Interaction of bromides d- transition metals with fluorides alkali metals in methanol. / D.S. Crocket, M.Haendler // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – V.82. - №:16. – P.4153 – 4162.
55. Охунов, Р. Взаимодействие и растворимость в системе $KF - MnF_2 - H_2O$. / Р. Охунов, Д.Д. Икрами, Л.Н. Павлова, Г. Дадабаева, Н.Н. Левина // Докл. АН Тадж. ССР. – 1981. – Т.24. - №:9. – С.555 – 557.
56. Охунов, Р. Взаимодействие и растворимость дифторида марганца в водных растворах фторидов щелочных металлов. / Р. Охунов, Д.Д. Икрами, Н.Н. Левина // 116-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. Новосибирск.- 1981. Тезисы докладов. – Новосибирск. – 1981. – С.131.
57. Охунов, Р. Комплексообразование фторидов марганца, кобальта и никеля в водных растворах, фторидов щелочных металлов. / Р. Охунов, Д.Д. Икрами, Н.Н. Левина, В.С. Сидоров // 118-й Всес.симп.по химии неорган.фторидов. – Полевской. 1987. Тезисы докладов.– М.: Наука. – 1987. – С.158.
58. Левина, Н.Н. Взаимодействие и взаимная растворимость фторидов двухвалентного марганца и рубидия в водных растворах. / Н.Н. Левина, Р. Охунов, Д.Д. Икрами // Ж. неорган. химии. – 1983. – Т.28. - №:11. – С.2958 – 2961.
59. Охунов, Р. Комплексообразование дифторида марганца в водных растворах фторида цезия. / Р. Охунов, Д.Д. Икрами, Н.Н. Левина, А.А. Садыкова // Ж. неорган. химии. -1984. – Т.29. - №11. – С.2907 – 2910.
60. Охунов, Р. Исследование взаимодействия фторидов 3d – переходных металлов с фторидом калия в уксусной кислоте. / Р. Охунов, Д.Д. Икрами, Н.Н. Левина, А.А. Хасанова // 8-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов – Полевской. 1987. Тезисы докладов. – М.: Наука. – 1987. – С.292.
61. Охунов, Р. О системе $RbF - MnF_2 - CH_3COOH - H_2O$. / Р. Охунов, М. Зоидова, М. Сабуров, Р. Жулиев // Докл. АН Тадж. ССР. – 1999. – Т.42. - №:2. – С.18-21.
62. Охунов, Р. Синтез трифтороманганата цезия в неводных растворах. / Р. Охунов, М. Сабуров, Р. Жулиев, В.Д. Абулхаев // Материалы

- международной конференции «Современные проблемы физико – химических свойств конденсированных сред» – Худжанд. – 2000. – С.28 – 31.
63. Беляев, И.Н. Сб. физико – химических анализов солевых систем./ И.Н. Беляев, О.Я. Ревина – Ростов на Дону. – 1962. – 267 с.
 64. Беляев, И.Н. Тройные системы из фторидов щелочных металлов и марганца. / И.Н. Беляев, О.Я. Ревина // Ж.неорган химии. – 1966, - Т.11. - №:8. – С.1952 – 1958.
 65. Babel D. Structure and bonding. 3. Spinge – Verlag, Berlin – Heidelberg, / Babel // New – York,– 1967.
 66. Ratuszna, A. Determination of the crystal structure of NaMnF_3 . / A. Ratuszna, K. Majewska, E. Radek // 9-th Eur. Crystallogr. Meet. Abstr. – V. 2. Torino, 1985.- P. 670-671.
 67. Kijima, B.N. Electron density distrubution in crystals in KMnF_3 and KNiF_3 . / B.N. Kijima, K. Tanaka, F. Maruma // Acta crystallogr. – 1983. – V. B39. - №5. – P. 557 – 561.
 68. Hidaka, M. Crystal structure of KMnF_3 at 50K. / M. Hidaka // J. Phys. Soc. Jap. – 1975. – V.39. - №1. – P.180 – 186.
 69. Babel, D. Untersuch ungenanterneren Fluoriden. IV. Kristallstructur von CsMnF_3 und CsNiF_3 . / D. Babel // Z. Naturforsch. – 1965. – B.20. - №1. – P.165 – 166.
 70. Тутов, А.Г. Синтез и рентгенографическое исследование монокристаллов типа NaMF_3 . / А.Г. Тутов, П.П. Сырников // Кристаллография, – 1967. – Т.42. - №4. –С.713 – 715.
 71. Elbinger, G. Praparation und Eigenshaften von metallfluorid verbindungen des Typs $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{F}_3$. / G. Elbinger, A. Finke, P. Kleinert, P. Rozemann, W. Keilig // Z. anorg. allg. Chem.1972. – B.343. - №3. - P.193 – 206.
 72. Беляев, И.Н. Система $\text{KF} - \text{CoF}_2$ как возможная модель системы $\text{BaO} - \text{TiO}_2$. / И.Н. Беляев, С.А. Шилов // Ж. неорган. химии. – 1969. – Т.14. - №7. – С.1994 – 1996.

73. Петров, Г.С. Исследование термодинамических свойств фторокобальта (II) калий / Г.С. Петров, Р.А. Вечер, А.А. Вечер // 5-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. // 5-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. – Днепропетровск, 1978. Тезисы докладов. – М.: Наука, – 1978. – С.231.
74. Edward, A.J. Alkali – metal tetrafluorocobaltates (II) and their use as fluorinating for organic compounds conversion of benzene into hexa fluoro benzene. / A.J Edward, R.G Plevy, J.J Sallomi., J.C Tatlow. // J. Chem. Soc. Commun. – 1972. - №18. – P.1028 – 1029.
75. Охунов, Р. Взаимодействие дифторида кобальта с фторидом калия в водных растворах /Р. Охунов, Д.Д. Икрами, Г.Мирзаев, Н.Н. Левина, А.А. Хасанова // Ж. неорган. химии.– 1986. – Т.31. - №4. –С.1075 – 1077.
76. Икрами Д. Д., Левина Н. Н., Охунов Р., Караханов Т. Ц., Садыкова А. А. Система $RbF - CoF_2 - H_2O$. // Ж.неорган химии. – 1986. –Т.31, №1. –С.213 – 216.
77. Охунов, Р. Взаимодействие фторида кобальта (II) с уксуснокислыми растворами фторида цезия. / Р. Охунов, М. И. Сабуров, Р. Жулиев // Материалы республиканской конференции, «Новейшие достижения в области химии. Сборник докладов. – Душанбе, 2001. – С. 368 – 369.
78. Pompa, F. Distorsioni cristallografiche nelle strutture ABF_3 . II. Struttura cristallina dei fluoruri doppi di sodio-cobalto $NaCoF_3$ sodionickel $NaNiF_3$ / F. Pompa, F. Siliano // Ric. Sci. - 1969. – В.39. - № 4-6. - P 370-385.
79. Babel, D. Die Kristallstrukturen der hexagonalen Fluorpezrovskite / D. Babel // Z.anorg allg. Chem. - 1969. - В.369. - №3-6. - P.117-130.
80. Rao, G.S. Gupta, S.K. Synthesis and some properties of potassium trifluoronickelate. / G.S. Rao, S.K Gupta // Indian J. Chem.- 1978. –V. 48. - №3. – P. 475-478.
81. Chaudhuri, M.K. The first reported synthesis and characterisation of alkali metal trifluoronickelate (II) monohydrates $MNiF_3 \cdot H_2O$ ($M=NH_4, Na, K$). / M.K Chaudhuri, S.K Ghosh. Z. Hiese. // Transit. MetalChem. – 1985. – V.10. - №9. – P. 321 – 322.

82. Писарев, Р.В. Энергетические спектры слоистых антиферромагнетиков K_2NiF_4 , Li_2NiF_4 и Rb_2NiF_4 . / Р.В. Писарев, А.А. Карамян, Н.Н. Нестерова, П.П. Сырников // Оптика и спектроскопия. -1973. -Т. 35. - №1. – С.156 –158.
83. Охунов, Р. Система $KF - NiF_2 - H_2O$. / Р. Охунов, Д.Д. Икрами, Н.Н. Левина, Г. Мирзоев, А.А. Хасанова // ж.неорган.химии. – 1988. – Т.33. - №2. –С. 510 – 514.
84. Охунов, Р. Исследование взаимодействия фторидов 3d – переходных металлов с фторидом калия в уксусной кислоте. / Р.Охунов, Д.Д. Икрами, Н.Н. Левина, А.А. Хасанова // 8-й Всес.симп. по химии неорган. фторидов. – Полевской, 1987. Тезисы докладов.– М.: Наука, 1977. – С.292.
85. Сабуров, М.И. Изотерма растворимости системы $RbF - NiF_2 - CH_3COOH - H_2O$ при 25 °С. / М.И. Сабуров, Р. Охунов // Докл. АН РТ. – 2007. – Т.50. - №4. – С. 345 – 348.
86. Охунов, Р. Изотерма растворимости системы $CsF - NiF_2 - CH_3COOH - H_2O$ при 25°С. / Р.Охунов, М.И. Сабуров // Докл. АНРТ. – 2007. – Т.50. - №11. – С.848 – 851.
87. Okazaki, A. The crystal structures of $KMnF_3$, $KFeF_3$, $KCoF_3$, $KNiF_3$ and $KCuF_3$, above and below their Neel temperature. / A. Okazaki, J. Sulmune // J. Phys. Soc. Jap. – 1961. -V.16. - №14. – P.671 – 675.
88. Nagakawa, J. Low – temperature spectrum in far infrared field and lattice vibrational of inorganic complex salts. / J. Nagakawa, F. Shimanouchi // Proc. 10 - th. Internal. Conf. Coordinat. Chem. Soc. Jap. – 1967. – P. 214 – 216.
89. Nagakawa, J. UR-spectrums of admission and an alyse of lattice vibrations in some perovskite fluorides. / J Nagakawa, A.Tsuchida, T. Shimanouchi // J. Chem .Phys. - 1967. – V.7. - №3. – P. 982 – 989.
90. De Kozak, A. Etude guelgues composes fluorures du cupfer. / De Kozak, A. // Rev. Chiminer. - 1971. – V.8. - №2. – P.301 – 307.
91. Фадеева, Е.Е. Изучение взаимодействия в системах $KF - CuF_2 - BiF_3$. / Е.Е. Фадеева, Е.И. Ардашникова, М.П. Борзенкова // Ж .неорган, химии. – 1992. –Т.37. - №6. – С.1367 – 1369.

92. Fleischer, T. Uber neue Fluoride des Kupfers zur Kenntnis von CsCuF_3 . / T. Fleischer, K. Hoppe // Z. anorg.allg. Chem. – 1982. – В. 492. - №9. – P.76 – 82.
93. Dance, J.M. Cristallochimiche at magnetiques etude de Cs_2CuF_4 . / J.M Dance, J. Grannec, A. Tressaud // C. r. Acad. Sci. - 1976. – V.C. 268, - №4. – P.115 – 118.
94. Tsukuda, N. Stacking disorder in KCuF_3 . / N. Tsukuda, A. Okazaki // J. Phus. Soc. Jap. -1972. – V.33. - №4. –P.1088 – 1099.
95. Hidaka, M. X-ray difraction study of the crystal structure of K_2CuF_4 and $\text{K}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_4$. /M. Hidaka, K. Jnoul, J. Yamada, K.J Walker // Physika. -1983. – V.V.C.121. - №3. – P.343 – 350.
96. Охунов, Р. Синтез фторокупрата калия в неводных средах. / Р.Охунов // Докл. АН Республики Таджикистан. -1995. –Т.38. - №5-6. – С.17 – 21.
97. Охунов, Р. Взаимная растворимость в системах $\text{RbF} - \text{CuF}_2$ (ZnF_2) – $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$. / Р. Охунов, М.И. Сабуров, Р.А. Жулиев // Материалы научно – теоретической и практической конференции ученых и молодых ученых, посвященный 70 – летию Худжантского государственного университета им. акад. Б. Гафурова – Худжанд, – 2002. – С.87-88.
98. Охунов, Р. Синтез и физико – химическое исследование безводного фторида меди (II) и трифторокупрата (II) цезия. / Р. Охунов, М.И. Сабуров // Материалы международной конференции. «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты». – Душанбе, 2006. – С.33 – 34.
99. Дейчман, Э.Н. О фтороцинкате цезия. / Э.Н. Дейчман, И.В. Тананаев, Н.Ш. Гамбург, Д.Д. Икрами // Ж. неорган. химии. – 1976. – Т.21. - №4. – С.946 – 948.
100. Петров, С.В. Система $\text{LiF} - \text{ZnF}_2$. / С.В. Петров, Ю.Ф. Орехов // 8-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. - Полевской, 1987. Тезисы докладов.-М.: Наука. – 1987. –С.303.
101. Комлев, Г.А. Системы $\text{NaF} - \text{ZnF}_2$ и $\text{MF} - \text{ZnF}_2$, где $\text{M}=\text{K},\text{Rb},\text{Cs}$. / Г.А. Комлев, С.И. Лязгин, Ю.А. Никтин // Ж.неорган. химии – 1978. – Т.23. - №8.–С. 2271 – 2278.

102. Ананьева, Г.В. Синтез и некоторые свойства трифтороцинката калия. / Г.В. Ананьева, И.А. Иванова, А.И. Меркулова, М.А. Петрова, Г. Ягмурова // 6-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. Тезиси докладов.–Новосибирск,- 1981. – С.88.
103. Chaudhuri, M.K. Synthesis of tetrafluoronickelate (II) and tetrafluorozincate (II) complexes from aqueous media: a novel route to fluorometallates. / M.K. Chaudhuri, S.K. Ghosh, S. Heise // J. Chem. Soc Dalton Trans. – 1984. - №8. – P. 1763 – 1764.
104. Талипов, Ш.Т. Исследование растворимости в системе $\text{CrF}_3 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . / Ш.Т. Талипов, Т.И. Федорова // Сб. Труды САГУ. - Вып. 40, – Ташкент, 1953 - С – 43-46.
105. Талипов, Ш.Т. Изучение растворимости в системах $\text{CrF}_3 - \text{RbF} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrF}_3 - \text{CsF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . / Ш.Т. Талипов, Е.А. Круковская // Сб. Труды САГУ. – Ташкент.–1958. - №3.– С. 84 – 92.
106. Teich, J. Uber Bodenkörper des Systems $\text{Na}^+, \text{Cr}^{3+} // \text{F}^-, \text{H}_2\text{O}$. / J. Teich, E. Baumgartell // Z. anorg. allg. Chem. – 1970. – В.375. - №1. – P.15 – 23.
107. Chaudhuri, M.K. Synthesis spectroscopic studies of alkali pentafluoro aquo chromates (III). / M.K. Chaudhuri, N.Roy // Synth. and Reactiv. Inorgan and Metal-org. Chem. – 1982. – V.12. - №7. – P.879 – 887.
108. De Kozak, M.A. Les systems $\text{LiF} - \text{CrF}_3$, $\text{KF} - \text{CrF}_3$. /M.A. De Kozak, J.C. Cousseins // C. r. Acad. Sci. – 1968. –V. C. 267. - №1. – P.74 – 77.
109. De Kozak, M.A. Les systems $\text{NaF} - \text{CrF}_3$, $\text{RbF} - \text{CrF}_3$. / M.A. De Kozak // C. r. Acad. Sci. – 1969. – V. C.268. - №5. – P. 416 – 420.
110. Knoxe, G. Crystal structure of sodium chromium tetrafluoride NaCrF_4 . / G.Knoxe, W Verscharen, D. Babel // J. Chem. Res. Microfuche. – 1979. - P.2579 – 2595.
111. Teich, J. Uber das Reaktionsverhalten von Feststoffgemischen aus Chrom (III) – fluoriden and alkali fluoriden bei Zimmertemperature. / J.Teich, E. Baumgartell // Z. Chem. – 1969. – В.9. - №8. –P.312 – 316.

112. Охунов, Р. Комплексообразование трифторида хрома в уксуснокислых растворах фторида калия. / Р. Охунов, Н.Н. Левина, Д.Д. Икрами, А. Хотамов // Ж. неорган. химии. – 1990. – Т.35. - №12. – С. 3145 – 3148.
113. Охунов, Р. Растворимость и взаимодействие трифторида хрома в уксуснокислых растворах фторида рубидия. / Р. Охунов, М. Сабуров, М. Зоидова, А. Жулиев // Докл. АН Республики Таджикистан. – 1999. – Т.42. - №1. – С.22 – 25.
114. Сабуров, М.И. Синтез и физико – химическое исследование фторохроматов (III) цезия. / М.И. Сабуров, Р. Охунов, А. Жулиев, В.Д. Абулхаев // Материалы международной конференции, «Современные проблемы физико – химических свойств конденсированных сред» – Худжанд. – 2002. – С.56 – 59.
115. De Kozak, M.A. X-ray etude le system $\text{NaF-ZnF}_2\text{-CrF}_3$. / M.A. De Kozak, M. Samouel // C. r. Acad. Sci. – 1974. – V.279. - №19. –P.825 – 828.
116. Babel, D. Kristallinische struktur CsCrF_4 des novel Tetrafluorometalls. / D. Babel, G. Knoxe // Z. anorg. Allg.chem. – 1978. –B.442. - №5. – P.151 – 162.
117. Jacoboni, C. Thecrystal structure of Rb_2CrF_5 . / C. Jacoboni, R. Pape, M. Poulain, J.Y. Marauille, D. Granfjean // Acta crystallagr. – 1974. –V.B.30. - №1. – P. 2688 – 2691.
118. Tressaud, A. Les hexafluoroferrites M_3FeF_6 ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH}_4^+$) etude radiocristallographique, spectroscopique et maqnetique. / A. Tressaud, J. Portier, S. Seaser – Turrel, L. Dupin – Lonis, P. Hagenmuller // J. Inorg. Nucl.Chem. – 1970. –V.32. - №7. – P.2179 – 2186.
119. Журавлева, Л.В. Масс – спектрометрическое исследование систем NaF - FeF_2 и NaF - FeF_3 . / Л.В. Журавлева, А.С. Алиханян, Л.Н. Сидоров, // Рукопись деп. в ВИНТИ. – 1977. - №1476 – 77.
120. Henkel, H. Zur Untersuchungzun Erleinendes Struktur typusdes Kryoliths. UberVerbindung Na_3FeF_6 and anderen Kryolithen. / H. Henkel, R. Hoppe // Z. anorg. allg. chem. – 1969. – B.364. - №5-6. – P.272 – 275.

121. Clark, G.M. Heat capacity of potassium hexafluoroferrate (III) between 12 and 320 K. / G.M. Clark, P.G. Nelson, J.F. Martin. // J. Chem. Thermodyn. – 1984. – V.16. - №5. – P.481 – 485.
122. Sabatier, R. Magnetic structure and one – dimensional antiferromagnetism K_2FeF_5 . / R. Sabatier, J.L. Soubeyraux, J. Dance, A. Tressaud, M. Wintenberq, D. Fruchart. // Solid State Commn. – 1979. –V.29. - №4. – P.383 – 387.
123. Wall, F. Structuren cesiumhaltiqer Fluoride. I. Die Kristall struktur von $Cs_3Fe_2F_9$ ein zweikerniqer Fluorokomplex. / F. Wall, G. Pausewanq, D. Babel // J. Less – Common Metals. – 1971. V.25. - №3. - P.257 – 270.
124. Tressaud, A. Etude de la structure magnetique at de la transition de type «syin – flop» de Rb_2FeF_5 . / A. Tressaud, J.L. Soubeyraux, J. Dance, R. Sabatire, P. Hagenmuller // Solid State Commun. – 1981. – V.37. - №6. – P.479 – 481.
125. Белицкая, А.А. Механизм разложения комплексов фторида железа. / А.А. Белицкая, Г.Е. Дмитриевский, И.В. Сорокин, М.И. Савченко // Труды 2-й Всес. симп. по химии неорган. фторидов. – М.: Наука. – 1970. – С.39 – 40.
126. Vlasse, M. The crystal structure of K_2FeF_5 . / M. Vlasse, G. Matejka, A. Tressaud, B.M. Wanklun // Acta crystallogr. – 1977. – V.B33. - №11. – P.3377 – 3388.
127. Щварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование. / Г. Щварценбах, Г. Флашка – М.: Химия, 1970. - 360 с.
128. Пришбл Р. Комплексоны в химическом анализе./ Р. Пришбл – М.: ИЛ, 1960. - 484 с.
129. Полуэктов, И.С. Методы анализа по фотометрии пламени. / И.С. Полуэктов – М.: 1967. – 295 с.
130. Киселева, Е.К. Анализ фторсодержащих соединений. / Е.К. Киселева – М.: Химия, 1967. - 258с.
131. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото – М.: Мир, 1966. - 411с.
132. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул – М.: ИЛ, 1957. – 444 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 3.1

Система KF – MnF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас. %		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	KF	MnF ₂	KF	MnF ₂	KF	MnF ₂	
1	-	0.78	-	91.97	-	100	MnF ₂
2	0.81	0.92	0.54	34.28	0.01	99.97	MnF ₂
3	1.44	1.28	11.44	36.56	19.77	76.23	MnF ₂ +KMnF ₃
4	2.96	0.76	24.32	37.36	38.44	61.56	KMnF ₃
5	4.72	0.32	22.78	33.14	38.43	61.57	
6	6.94	0.14	24.32	34.10	38.40	61.00	
7	10.31	0.08	26.56	35.62	38.43	61.57	
8	13.82	0.09	28.57	37.00	38.40	61.60	
9	16.97	0.11	29.38	35.69	38.41	61.59	
10	20.66	0.10	31.08	36.21	38.41	61.59	
11	23.32	0.08	31.42	33.07	38.42	61.58	
12	26.24	0.09	32.91	33.79	38.41	61.59	
13	29.02	0.10	33.87	31.85	38.41	61.59	KMnF ₃
14	32.18	0.08	41.28	30.24	47.88	52.12	nKMnF ₃ ·mKF
15	34.16	0.07	43.96	27.18	51.33	47.67	
16	36.76	0.07	47.54	25.64	55.49	44.51	
17	38.98	0.08	52.62	24.86	40.62	39.38	nKMnF ₃ ·mKF
18	41.56	-	38.54	-	-	-	KF·2HCOOH

Таблица 3.2

Система RbF – MnF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	RbF	MnF ₂	RbF	MnF ₂	RbF	MnF ₂	
1	-	0.78	-	99.98	-	100	
2	1.21	0.92	0.73	40.75	0.02	99.98	
3	2.24	1.06	1.31	42.24	0.01	99.99	
4	3.78	1.31	17.41	34.66	26.46	74.14	MnF ₂ +RbMnF ₃
5	5.14	0.72	31.87	26.82	52.77	47.23	RbMnF ₃
6	8.62	0.23	32.70	25.85	52.78	47.22	
7	11.38	0.12	34.06	25.92	52.78	47.22	
8	13.82	0.08	35.54	26.33	52.80	47.20	
9	16.67	0.06	35.62	24.78	52.80	47.20	
10	19.48	0.08	36.24	23.75	52.83	47.17	
11	22.58	0.07	38.41	24.79	52.78	47.22	
12	25.18	0.07	39.94	24.22	52.81	47.19	
13	28.22	0.08	40.67	23.96	52.79	47.21	
14	31.52	0.08	41.51	22.24	52.77	47.23	
15	34.73	0.07	43.04	21.76	52.79	47.21	
16	37.38	0.07	43.65	19.28	52.77	47.23	
17	39.82	0.07	45.31	20.05	52.78	47.22	
18	42.21	0.07	46.42	18.84	52.79	47.21	RbMnF ₃
19	44.18	0.07	50.22	15.34	59.98	40.02	
20	46.62	0.08	52.46	14.25	62.18	37.82	
21	48.32	0.07	55.82	15.46	65.23	34.77	
22	51.66	0.08	57.74	12.98	66.42	33.58	
23	54.82	0.08	60.48	12.64	67.73	32.27	nRbMnF ₃ ·mRbF
24	56.44	-	67.84	-	-	-	RbF·HCOOH

Таблица 3.3

Система CsF – MnF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	CsF	MnF ₂	CsF	MnF ₂	CsF	MnF ₂	
1	-	0.78	-	99.24	-	100	
2	1.18	0.88	0.71	41.38	0,03	99.97	
3	2.57	1.07	1.55	39.22	0,01	99.99	
4	4.28	1.26	2.48	42.99	0.02	99.98	MnF ₂
5	5.98	1.45	25.22	33.89	44.97	35.03	MnF ₂ +CsMnF ₃
6	8.22	0.94	40.84	23,38	62.04	37.96	CsMnF ₃
7	10.98	0.52	43.54	24.42	62.02	37.98	
8	15.44	0.16	43.66	23.08	62.01	37.99	
9	18.53	0.08	43.18	21.52	62.06	37.94	
10	21.82	0.07	46.62	23.22	62.06	37.94	
11	26.43	0.08	47.22	22.16	62.07	37.93	
12	29.18	0.07	49.78	23.82	62.04	37.96	
13	31.84	0.07	48.51	20.96	62.05	37.95	
14	34.55	0.08	48.89	18.84	62.04	37.96	
15	37.74	0.08	51.43	21.13	62.03	37.97	
16	40.52	0.08	51.45	19.32	62.04	37.96	
17	42.98	0.07	53.26	20.52	62.03	37.97	
18	45.53	0.07	53.54	18.44	62.05	37.95	
19	48.22	0.07	54.17	16.42	62.03	37.97	CsMnF ₃
20	50.34	0.08	56.66	14.22	65.65	34.35	nCsMnF ₃ ·mCsF
21	53.12	0.08	60.32	15.48	68.03	31.97	
22	56.67	0.08	63.28	14.02	70.58	29.42	
23	59.48	0.08	67.73	14.51	74.18	25.82	nCsMnF ₃ ·mCsF
24	62.44	-	74.68	-	-	.	CsF·HCOOH

Таблица 3.4

Система KF – CoF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	KF	CoF ₂	KF	CoF ₂	KF	CoF ₂	
1	-	0.82	-	50.74	-	100	CoF ₂ ·2HCOOH
2	0.66	0.96	0.36	31.22	-	99.99	CoF ₂ ·2HCOOH
3	1.98	1.05	0.72	30.34	-	99.98	CoF ₂ ·2HCOOH
4	3.33	1.24	12.55	34.77	16.86	83.13	KCoF ₃ +CoF ₂ ·2HCOOH
5	5.36	0.72	24.42	38.48	37.42	62.58	KCoF ₃
6	7.50	0.41	24.43	35.56	37.44	62.56	
7	10.49	0.19	26.14	36.49	37.40	62.60	
8	13.34	0.16	26.59	34.52	37.41	62.59	
9	17.02	0.08	28.92	36.50	37.40	62.60	
10	20.66	0.07	30.33	36.12	37.42	62.58	
11	24.33	0.08	31.81	35.74	37.43	62.57	
12	27.32	0.09	32.58	32.64	37.42	62.58	
13	30.44	0.08	34.21	33.52	37.43	62.57	KCoF ₃
14	32.62	0.09	36.66	29.14	40.84	59.16	nKCoF ₃ ·mKF
15	35.12	0.08	39.34	27.88	43.66	56.34	
16	37.65	0.08	42.68	26.79	47.52	52.58	
17	39.52	0.08	45.62	24.22	51.70	48.30	
18	40.64	0.08	47.13	22.84	53.79	46.21	nKCoF ₃ ·mKF
19	41.56	-	38.46	-	-	-	KF·2HCOOH

Система RbF – CoF₂ – CHOH при 25°C

№	Жидкая фаза, мас. %		Твердая фаза, мас. %		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас. %		Состав твердых фаз
	RbF	CoF ₂	RbF	CoF ₂	RbF	CoF ₂	
1	-	0,82	-	49,69	-	-	CoF ₂ ·2HCOOH
2	0,84	0,94	0,36	27,42	-	-	
3	2,48	1,12	0,85	28,66	-	-	
4	3,76	1,28	1,62	29,83	-	-	CoF ₂ ·2HCOOH
5	5,04	1,46	17,44	28,84			RbCoF ₃ +CoF ₂ ·2HCOOH
6	7,42	0,98	34,58	29,98	51,72	48,28	RbCoF ₃
7	9,97	0,62	32,82	26,68	51,74	48,26	
8	13,62	0,28	36,14	28,65	51,72	48,28	
9	18,16	0,12	36,96	27,08	51,73	48,27	
10	21,33	0,08	37,03	24,96	51,74	48,26	
11	24,66	0,06	38,98	25,58	51,72	48,28	
12	28,49	0,08	41,91	27,89	51,74	48,26	
13	32,72	0,08	41,76	22,98	51,74	48,26	
14	37,34	0,10	44,59	24,37	51,73	48,27	
15	41,66	0,09	46,03	20,99	51,14	48,26	RbCoF ₃
16	43,68	0,08	48,82	21,12	54,72	45,28	n RbCoF ₃ ·mRbF
17	45,99	0,08	51,04	19,00	57,35	42,65	
18	48,42	0,08	53,66	16,52	60,87	39,13	
19	50,88	0,08	56,12	15,48	63,09	36,91	
20	53,34	0,07	59,33	15,56	66,38	33,62	
21	55,98	0,07	61,28	13,99	68,10	31,90	n RbCoF ₃ ·mRbF
22	56,44	-	68,32	-	-	-	
23							

Система CsF – CoF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	CsF	CoF ₂	CsF	CoF ₂	CsF	CoF ₂	
1	-	0.82	-	59.13	-	-	CoF ₂ ·2HCOOH
2	1.17	0.99	0.66	31.34	-	-	
3	3.16	1.21	1.42	29.85	-	-	
4	4.84	1.42	1,67	32.66	-	-	
5	6.66	1.53	23.34	28.74	-	-	CoF ₂ ·2HCOOH+CsCoF ₃
6	9.72	0.89	42.18	24.95	61.05	38.95	CsCoF ₃
7	13.69	0.42	42.34	23.74	61.04	38.96	
8	17.01	0.22	42.52	22.67	61.04	38.96	
9	20.18	0.14	44.22	22.96	61.04	38.96	
10	24.69	0.08	46.37	23.28	61.03	38.97	
11	28.65	0.07	46.73	21.76	61.05	38.95	
12	32.71	0.07	47.14	19.89	61.03	38.97	
13	36.92	0.07	48.96	19.52	61.04	38.96	
14	40.58	0.08	51.13	19.91	61.04	38.96	
15	44.87	0.09	53.25	20.24	61.04	38.96	
16	48.72	0.12	54.75	19.12	61.05	38.95	CsCoF ₃
17	50.38	0.10	57.18	17.25	64.44	35.56	nCsCoF ₃ ·mCsF
18	52.67	0.09	59.64	15.56	67.34	32.66	
19	54.98	0.08	62.18	14.72	71.25	28.75	
20	57.19	0.08	65.32	14.16	74.51	25.49	
21	60.57	0.08	69.12	13.88	75.62	24.38	nCsCoF ₃ ·mCsF
22	62.44	-	75.64	-	-	-	CsF·HCOOH

Система KF – NiF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	KF	NiF ₂	KF	NiF ₂	KF	NiF ₂	
1	-	0.88	-	51.12	-	-	NiF ₂ ·2HCOOH
2	0.84	0.98	0.49	30.58	-	-	
3	2.32	1.12	0.82	29.34	-	-	
4	3.34	1.25	1.38	30.67	-	-	NiF ₂ ·2HCOOH
5	4.08	1.36	11.56	31.23	-	-	NiF ₂ ·2HCOOH+KNiF ₃
6	5.67	0.92	23.03	34.53	37.42	62.58	KNiF ₃
7	8.06	0.48	23.68	33.42	37.48	62.52	
8	11.04	0.21	24.65	32.28	37.48	62.52	
9	14.68	0.12	26.13	31.45	37.49	62.51	
10	17.99	0.09	28.27	33.02	37.48	62.52	
11	21.34	0.08	29.98	33.48	37.49	62.51	
12	24.32	0.07	31.23	32.82	37.49	62.51	
13	27.18	0.08	32.39	31.61	37.50	62.50	
14	29.35	0.08	33.52	31.02	37.50	62.50	
15	31.22	0.10	34.24	30.18	37.49	62.51	KNiF ₃
16	32.67	0.08	36.62	27.86	41.04	58.96	n KNiF ₃ ·mKF
17	34.72	0.08	39.14	26.48	44.07	55.93	
18	37.18	0.07	42.28	25.15	47.77	52.23	
19	39.04	0.07	45.02	24.54	51.00	49.00	
20	40.85	0.07	47.64	24.08	53.87	46.13	n KNiF ₃ ·mKF
21	41.56	-	38.46	-	-	-	KF·2HCOOH
22							

Система RbF – NiF₂ – HCOOH при 25 °С

№	идкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	RbF	NiF ₂	RbF	NiF ₂	RbF	NiF ₂	
1	-	0.88	-	50.68	-	-	NiF ₂ ·2HCOOH
2	1.52	0.92	0.68	30.04	-	-	NiF ₂ ·2HCOOH
3	3.13	1.11	1.56	29.42	-	-	
4	4.28	1.26	1.78	29.84	-	-	NiF ₂ ·2HCOOH
5	5.52	1.52	19.93	32.83	-	-	NiF ₂ ·2HCOOH+RbNiF ₃
6	7.34	0.82	36.53	31.93	51.82	48.18	RbNiF ₃
7	10.78	0.44	38.49	32.68	51.82	48.18	
8	13.66	0.26	37.84	30.62	51.82	48.18	
9	17.02	0.12	39.25	30.84	51.81	48.19	
10	20.66	0.08	39.64	29.38	51.82	48.18	
11	22.17	0.08	40.39	28.33	51.81	48.19	
12	28.62	0.07	41.62	27.04	51.81	48.19	
13	31.87	0.06	42.89	26.68	51.81	48.19	
14	35.34	0.06	44.58	27.05	51.82	48.18	
15	38.68	0.07	46.28	27.89	51.82	48.18	
16	42.21	0.08	47.50	26.58	51.81	48.19	RbNiF ₃
17	44.52	0.08	48.49	23.02	52.69	47.31	nRbNiF ₃ ·mRbF
18	46.64	0.07	51.58	20.69	56.82	43.18	
19	49.32	0.07	54.37	19.08	59.94	40.06	
20	51.66	0.06	57.16	18.03	62.97	37.03	
21	53.58	0.07	59.58	17.58	65.41	34.59	nRbNiF ₃ ·mRbF
22	55.39	0.06	62.54	17.72	68.23	31.77	nRbNiF ₃ ·mRbF
23	56.44	-	68.52	-	-	-	RbF·HCOOH

Система CsF – NiF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	CsF	NiF ₂	CsF	NiF ₂	CsF	NiF ₂	
1	-	0.88	-	50.87	-	-	NiF ₂ ·2HCOOH
2	1.32	0.94	0.64	29.48	-	-	
3	3.64	1.15	1.67	31.12	-	-	
4	5.76	1.41	2.79	29.87	-	-	
5	7.34	1.62	22.62	28.87	-	-	NiF ₂ ·2HCOOH+C ₂ NiF ₃
6	8.92	0.97	41.95	24.96	61.13	38.87	C ₂ NiF ₃
7	11.33	0.49	41.42	23.68	61.13	38.87	
8	15.35	0.24	43.18	23.72	61.13	38.87	
9	18.32	0.15	42.09	21.66	61.12	38.88	
10	22.64	0.09	43.38	21.00	61.12	38.88	
11	26.57	0.08	44.93	20.70	61.12	38.88	
12	30.54	0.07	47.09	21.12	61.13	38.87	
13	34.11	0.06	48.08	20.11	61.12	38.88	
14	38.32	0.07	49.27	18.68	61.14	38.86	
15	42.66	0.07	52.08	19.35	61.14	38.86	
16	46.34	0.08	53.38	18.34	61.11	38.89	
17	49.28	0.10	54.42	16.89	61.14	38.86	C ₂ NiF ₃
18	50.68	0.09	56.17	14.71	64.12	35.88	nC ₂ NiF ₃ ·mCsF
19	53.08	0.08	58.62	13.44	66.01	33.99	
20	55.42	0.07	61.14	12.06	69.79	30.21	
21	58.16	0.07	64.06	11.33	72.99	27.01	
22	60.66	0.07	68.02	11.78	75.88	24.22	nC ₂ NiF ₃ ·mCsF
23	62.44	-	76.52	-	-	-	CsF·HCOOH

Таблица 3.10

Система KF – CuF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	KF	CuF ₂	KF	CuF ₂	KF	CuF ₂	
1	-	0.99	-	51.42	-	-	CuF ₂ ·2HCOOH
2	0.92	1.04	0.72	23.06	-	-	
3	2.54	1.18	1.36	24.23	-	-	
4	3.85	1.28	2.07	25.58	-	-	CuF ₂ ·2HCOOH
5	5.36	1.44	10.50	25.69	-	-	CuF ₂ ·2HCOOH+KCuF ₃
6	7.76	0.76	19.38	26.32	36.35	63.65	KCuF ₃
7	10.01	0.32	20.09	24.69	36.38	63.62	KCuF ₃
8	13.14	0.18	23.08	27.22	36.44	63.56	
9	15.89	0.12	24.18	25.96	36.29	63.71	
10	18.56	0.09	26.64	29.02	36.36	63.64	
11	21.62	0.08	27.79	26.73	36.36	63.64	
12	25.16	0.08	29.54	25.14	36.32	63.68	
13	28.32	0.07	31.33	24.65	36.34	63.66	
14	32.72	0.09	34.02	22.48	36.36	63.64	
15	34.78	0.12	35.33	22.54	36.34	63.66	KCuF ₃
16	36.72	0.08	38.76	20.63	42.43	57.57	n KCuF ₃ ·mKF
17	38.92	0.07	42.34	18.68	48.39	51.61	
18	40.96	0.07	45.66	18.34	53.03	46.97	n KCuF ₃ ·mKF
19	41.56	-	38.62	-	-	-	KF·2HCOOH

Система RbF – CuF₂ – HCOOH при 25°C

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	RbF	CuF ₂	RbF	CuF ₂	RbF	CuF ₂	
1	-	0.99	-	49.82	-	-	CuF ₂ ·2HCOOH
2	1.12	1.15	0.52	32.38	-	-	
3	2.75	1.46	1.13	32.04	-	-	
4	4.42	1.75	1.86	31.68	-	-	
5	7.24	2.24	18.03	31.55	26.04	51.05	CuF ₂ ·2HCOOH+RbCuF ₃
6	9.42	1.62	33.28	29.45	50.48	49.52	RbCuF ₃
7	12.58	1.08	34.02	28.48	50.48	49.52	
8	15.24	0.68	34.33	27.12	50.49	49.51	
9	18.37	0.43	35.52	26.63	50.48	49.52	
10	21.13	0.28	36.48	26.02	50.49	49.51	
11	24.04	0.18	38.08	26.35	50.50	49.50	
12	27.12	0.12	38.75	24.98	50.49	49.51	
13	30.15	0.09	40.33	24.81	50.50	49.50	
14	32.98	0.11	41.32	23.65	50.48	49.52	
15	35.14	0.10	42.39	23.42	50.50	49.50	
16	38.17	0.08	43.77	22.58	50.48	49.52	
17	41.22	0.09	45.39	22.12	50.50	49.50	RbCuF ₃
18	43.89	0.09	48.13	21.02	53.33	46.67	nRbCuF ₃ ·mRbF
19	47.15	0.09	51.52	20.78	56.35	43.65	
20	49.96	0.08	54.62	19.67	59.56	40.44	
21	52.48	0.08	58.08	20.12	62.84	37.16	
22	54.66	0.09	60.95	18.44	66.21	33.79	nRbCuF ₃ ·mRbF
23	56.45	-	69.08	-	-	-	RbF·HCOOH

Система CsF – CuF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас. %		Твердая фаза, мас. %		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас. %		Состав твердых фаз
	CsF	CuF ₂	CsF	CuF ₂	CsF	CuF ₂	
1	-	0.99		52.48	-	-	CuF ₂ ·2HCOOH
2	1.28	1.08	0.63	33.36	-	-	
3	3.86	1.45	1.34	34.42	-	-	
4	6.72	1.86	2.68	33.74	-	-	
5	8.94	2.32	23.04	28.93	33.92	45.53	CuF ₂ ·2HCOOH+CsCuF ₃
6	11.12	1.24	42.32	25.97	59.84	40.16	CsCuF ₃
7	14.18	0.76	43.91	26.42	59.83	40.17	
8	17.46	0.52	43.82	25.22	59.83	40.17	
9	20.44	0.38	44.35	24.33	59.83	40.17	
10	23.12	0.28	44.38	23.36	59.85	40.15	
11	26.18	0.19	45.09	22.64	59.84	40.16	
12	29.22	0.14	46.77	23.08	59.84	40.16	
13	32.34	0.12	47.44	22.12	59.83	40.17	
14	35.11	0.11	48.23	21.36	59.84	40.16	
15	38.27	0.10	49.17	20.34	59.83	40.17	
16	41.12	0.09	50.32	19.76	59.84	40.16	
17	44.33	0.10	51.73	19.23	59.83	40.17	
18	47.52	0.10	53.22	18.62	59.85	40.15	
19	50.48	0.11	54.73	18.29	59.84	40.16	CsCuF ₃
20	53.36	0.10	57.98	17.42	63.16	36.84	nCsCuF ₃ ·mCsF
21	55.69	0.09	60.52	14.34	66.89	33.11	
22	57.72	0.10	64.05	14.68	70.79	29.21	
23	62.39	0.09	66.62	13.42	73.20	26.80	nCsCuF ₃ ·mCsF
24	62.42	-	76.54	-	-	-	CsF·HCOOH

Система KF – ZnF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	KF	ZnF ₂	KF	ZnF ₂	KF	ZnF ₂	
1	-	1.12	-	52.76	-	-	ZnF ₂ ·2HCOOH
2	1.04	1.17	0.64	24.75	-	-	
3	2.59	1.29	1.62	22.64	-	-	
4	3.94	1.48	2.16	23.54	-	-	
5	4.86	1.59	2.94	23.22	-	-	
6	6.73	1.78	11.19	26.04	16.27	57.88	ZnF ₂ ·2HCOOH+KZnF ₃
7	9.42	1.02	20.89	28.03	36.04	63.96	KZnF ₃
8	12.54	0.52	21.42	25.92	35.99	64.01	
9	15.68	0.29	24.18	26.85	36.05	63.95	
10	19.23	0.18	26.43	27.52	36.03	63.97	
11	22.45	0.12	28.08	26.59	36.03	63.97	
12	24.98	0.08	29.36	25.43	36.02	63.98	
13	27.44	0.08	30.78	24.88	36.04	63.96	
14	29.96	0.09	32.18	23.49	36.05	63.95	
15	32.85	0.08	33.97	22.64	36.02	63.98	
16	35.54	0.08	35.72	21.58	36.02	63.98	KZnF ₃
17	37.68	0.09	39.52	19.34	43.11	56.89	nKZnF ₃ ·mKF
18	39.41	0.08	42.66	17.96	48.72	51.28	
19	40.06	0.08	44.68	18.56	50.71	49.29	
20	41.56	-	38.57	-	-	-	KF·2HCOOH

Система RbF – ZnF₂ – HCOOH при 25°C

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	RbF	ZnF ₂	RbF	ZnF ₂	RbF	ZnF ₂	
1	-	1.12	-	49.72	-	-	ZnF ₂ ·2HCOOH
2	1.32	1.28	0.82	31.32	-	-	
3	3.45	1.59	1.33	30.64	-	-	
4	5.96	2.12	2.58	31.98	-	-	ZnF ₂ ·2HCOOH
5	8.32	2.52	18.05	25.43	25.86	51.25	ZnF ₂ · 2HCOOH+RbZnF ₃
6	10.95	1.53	32.66	28.18	50.24	49.76	RbNiF ₃
7	13.78	0.82	34.42	28.53	50.24	49.76	
8	16.06	0.54	34.62	27.24	50.25	49.75	
9	18.98	0.35	35.33	26.18	50.25	49.75	
10	22.04	0.26	36.09	24.92	50.24	49.76	
11	24.85	0.18	36.98	23.88	50.23	49.77	
12	28.14	0.14	38.34	23.04	50.24	49.76	
13	31.33	0.11	39.93	22.67	50.25	49.75	
14	34.28	0.09	41.38	22.18	50.24	49.76	
15	37.54	0.08	43.18	22.13	50.25	49.75	
16	40.99	0.08	45.01	21.68	50.24	49.76	
17	44.02	0.09	46.62	20.85	50.24	49.76	RbNiF ₃
18	46.62	0.10	49.66	19.02	54.00	46.00	nRbNiF ₃ ·mRbF
19	48.94	0.09	52.48	17.98	57.36	42.64	
20	51.13	0.09	55.74	17.12	61.52	38.48	
21	54.15	0.09	60.03	15.95	66.53	33.47	nRbNiF ₃ ·mRbF
22	56.45	-	69.22	-	-	-	RbF· HCOOH

Таблица 3.15

Система CsF – ZnF₂ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	CsF	ZnF ₂	CsF	ZnF ₂	CsF	ZnF ₂	
1	-	1.12	-	52.42	-	-	ZnF ₂ ·2HCOOH
2	1.16	1.29	0.74	32.58	-	-	
3	3.42	1.76	1.34	31.35	-	-	
4	5.63	2.18	2.42	31.78	-	-	
5	8.62	2.94	3.36	30.72	-	-	ZnF ₂ ·2HCOOH
6	10.58	3.36	23.13	28.06	33.78	45.76	ZnF ₂ ·2HCOOH+CsZnF ₃
7	12.42	2.16	41.02	25.32	59.62	40.38	CsZnF ₃
8	15.13	1.04	42.03	24.85	59.61	40.39	
9	17.42	0.71	41.92	23.78	59.60	40.40	
10	20.51	0.49	42.61	23.04	59.61	40.39	
11	23.88	0.34	43.32	22.12	59.62	40.38	
12	26.62	0.24	44.15	21.58	59.61	40.39	
13	29.71	0.18	45.17	20.98	59.60	40.40	
14	32.66	0.14	46.11	20.21	59.62	40.38	
15	35.82	0.10	47.49	19.86	59.61	40.39	
16	39.53	0.09	49.56	20.24	59.59	40.41	
17	42.64	0.09	50.88	19.68	59.60	40.40	
18	45.33	0.10	51.97	19.12	59.61	40.39	
19	49.18	0.11	53.99	18.66	59.62	40.38	
20	52.34	0.10	55.49	17.52	59.62	40.38	CsZnF ₃
21	54.75	0.09	58.56	16.75	63.16	36.84	nCsZnF ₃ ·mCsF
22	57.32	0.09	61.33	15.58	66.42	33.58	
23	59.44	0.09	64.34	14.62	69.65	30.35	
24	61.76	0.10	67.38	13.54	73.01	26.99	nCsZnF ₃ ·mCsF
25	62.41	-	76.55	-	-	-	CsF·HCOOH

Система KF – CrF₃ – HCOOH при 25°C

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	KF	CrF ₃	KF	CrF ₃	KF	CrF ₃	
1	-	1.24	-	44.08	-	-	CrF ₃ ·3HCOOH
2	0.96	1.38	0.58	27.12	-	-	
3	2.18	1.56	1.05	25.66	-	-	
4	4.33	2.16	16.21	28.32	24.51	46.17	CrF ₃ ·3HCOOH+K ₂ CrF ₅
5	6.29	1.52	30.88	27.03	51.54	48.46	K ₂ CrF ₅
6	9.15	0.91	31.66	26.09	51.57	48.43	K ₂ CrF ₅
7	12.36	0.38	34.21	21.85	-	-	K ₂ CrF ₅ +K ₃ CrF ₆
8	14.52	0.26	36.33	18.02	61.49	38,51	K ₃ CrF ₆
9	16.65	0.16	36.82	17.12	61.51	38.49	
10	18.72	0.14	37.38	16.78	61.50	38.50	
11	20.99	0.11	38.06	16.33	61.45	38.55	
12	23.34	0.09	38.92	15.78	61.49	38.51	
13	25.68	0.08	39.68	15.12	61.47	38.53	
14	28.14	0.08	41.33	15.24	61.46	38.54	
15	30.35	0.07	42.17	14.68	61.47	38.53	
16	32.29	0.07	42.96	14.12	61.49	38.51	
17	35.05	0.08	44.08	13.23	61.46	38.54	
18	37.54	0.08	45.38	12.68	61.47	38.53	
19	40.02	0.08	46.86	12.34	61.47	38.53	K ₃ CrF ₆
20	41.56	-	38.34	-	-	-	KF·2HCOOH

Система RbF – CrF₃ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	RbF	CrF ₃	RbF	CrF ₃	RbF	CrF ₃	
1	-	1.24	-	43.23	-	-	CrF ₃ ·3HCOOH
2	1.02	1.42	0.58	20.28	-	-	
3	2.33	1.71	1.16	19.52	-	-	
4	4.45	2.14	2.42	20.58	-	-	CrF ₃ ·3HCOOH
5	6.36	2.66	20.49	19.55	36.89	38.66	CrF ₃ ·3HCOOH+ Rb ₂ CrF ₅
6	8.74	2.50	39.32	19.66	65.60	34.40	Rb ₂ CrF ₅
7	10.02	2.52	39.67	18.95	65.60	34.40	Rb ₂ CrF ₅
8	13.95	2.64	42.95	16.87	70.44	29.55	Rb ₂ CrF ₅ +Rb ₃ CrF ₆
9	15.86	1.68	45.28	13.88	74.12	25.88	Rb ₃ CrF ₆
10	18.57	0.92	46.18	13.34	74.10	25.90	
11	21.48	0.48	46.38	12.51	74.10	25.90	
12	23.98	0.29	46.93	12.01	74.11	25.89	
13	26.23	0.22	46.62	11.15	74.11	25.89	
14	29.35	0.16	48.69	11.28	74.11	25.89	
15	32.44	0.09	50.16	11.07	74.10	25.90	
16	35.32	0.08	52.64	11.61	74.10	25.90	
17	38.55	0.08	53.18	10.69	74.12	25.88	
18	42.36	0.10	54.32	9.82	74.10	25.90	
19	45.52	0.08	55.69	9.26	74.11	25.89	
20	48.68	0.11	57.84	9.28	74.12	25.88	
21	51.04	0.08	59.35	9.38	74.11	25.89	
22	53.42	0.08	61.09	9.64	74.12	25.88	Rb ₃ CrF ₆
23	56.45	-	68.72	-	-	-	RbF·HCOOH

Система CsF – CrF₃ – HCOOH при 25 °С

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	CsF	CrF ₃	CsF	CrF ₃	CsF	CrF ₃	
1	-	1,24	-	43,15	-	-	CrF ₃ · 3HCOOH
2	1,26	1,46	0,64	29,59	-	-	
3	3,32	1,85	1,42	28,32	-	-	
4	5,84	2,64	2,36	28,75	-	-	CrF ₃ · 3HCOOH
5	8,52	3,42	28,74	22,88	46,07	33,34	CrF ₃ · 3HCOOH+Cs ₂ CrF ₅
6	10,63	3,28	51,23	18,19	73,60	26,40	Cs ₂ CrF ₅
7	13,34	3,26	49,66	17,20	73,61	26,39	Cs ₂ CrF ₅
8	15,16	3,27	46,55	15,68	73,62	26,38	Cs ₂ CrF ₅
9	16,55	3,30	50,39	14,05	77,72	22,28	Cs ₂ CrF ₅ +Cs ₃ CrF ₆
10	18,66	1,96	55,02	12,12	80,70	19,30	Cs ₃ CrF ₆
11	22,98	0,68	55,92	11,30	80,71	19,29	
12	27,50	0,26	57,32	10,92	80,72	19,28	
13	33,61	0,11	57,01	9,64	80,71	19,29	
14	37,12	0,10	57,96	9,32	80,71	19,29	
15	41,48	0,09	61,67	9,98	80,70	19,30	
16	44,62	0,10	61,62	9,18	80,71	19,29	
17	48,43	0,09	62,56	8,49	80,72	19,28	
18	52,34	0,10	63,43	7,64	80,70	19,30	
19	56,66	0,09	65,28	6,98	80,71	19,29	
20	60,46	0,09	68,19	7,42	80,71	19,29	Cs ₃ CrF ₆
21	62,44	-	72,84	-	-	-	CsF · HCOOH

Таблица 3.19

Система KF – FeF₃ – HCOOH при 25°C

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	KF	FeF ₃	KF	FeF ₃	KF	FeF ₃	
1	-	1,62	-	44,94	-	-	FeF ₃ · 3HCOOH
2	1,02	1,73	0,71	20,66	-	-	
3	3,14	2,08	2,01	21,73	-	-	FeF ₃ · 3HCOOH
4	5,27	2,56	14,85	21,67			FeF ₃ · 3HCOOH + K ₂ FeF ₅
5	6,92	1,77	27,26	23,88	50,67	49,33	K ₂ FeF ₅
6	9,02	1,06	28,38	23,43	50,67	49,33	
7	11,92	0,54	32,67	21,11			K ₂ FeF ₅ + K ₃ FeF ₆
8	14,03	0,32	37,29	19,82	60,62	39,38	K ₃ FeF ₆
9	16,26	0,18	38,12	19,49	60,63	39,37	
10	18,62	0,11	37,46	17,72	60,63	39,37	
11	21,12	0,08	38,45	17,32	60,62	39,38	
12	23,55	0,09	39,48	16,96	60,64	39,36	
13	26,08	0,08	40,88	16,92	60,62	39,38	
14	28,57	0,07	42,71	17,39	60,64	39,36	
15	30,95	0,08	43,34	16,47	60,64	39,36	
16	32,88	0,08	43,83	15,53	60,62	39,38	
17	35,32	0,09	44,84	14,86	60,64	39,36	
18	37,84	0,09	46,23	14,55	60,63	39,37	
19	39,93	0,08	47,67	14,76	60,64	39,36	K ₃ FeF ₆
20	41,56	-	38,52	-	-	-	KF · 2HCOOH

Система RbF – FeF₃ – HCOOH при 25°C

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	RbF	FeF ₃	RbF	FeF ₃	RbF	FeF ₃	
1	-	1,62	-	43,84	-	-	FeF ₃ · 3HCOOH
2	1,12	1,82	0,67	25,16	-	-	
3	2,98	2,16	1,64	24,32	-	-	
4	5,06	2,62	2,38	24,74	-	-	FeF ₃ · 3HCOOH
5	7,84	3,18	23,34	23,32			FeF ₃ · 3HCOOH+Rb ₂ FeF ₅
6	9,52	3,05	42,04	21,95	64,81	35,19	Rb ₂ FeF ₅
7	11,93	3,07	42,72	21,27	64,81	35,19	Rb ₂ FeF ₅
8	14,15	3,14	47,22	19,62	-	-	Rb ₂ FeF ₅ +Rb ₃ FeF ₆
9	15,98	2,58	51,66	17,48	73,43	26,57	Rb ₃ FeF ₆
10	18,62	1,68	51,86	16,78	73,41	26,59	
11	21,55	0,98	51,92	16,01	73,42	26,58	
12	24,58	0,52	53,38	15,88	73,40	26,60	
13	27,66	0,26	53,33	15,05	73,42	26,58	
14	31,12	0,14	55,12	15,14	73,42	26,58	
15	34,88	0,09	55,66	14,38	73,41	26,59	
16	37,72	0,09	56,68	14,18	73,40	26,60	
17	41,15	0,10	58,02	13,94	73,42	26,58	
18	44,16	0,11	58,76	13,32	73,41	26,59	
19	46,76	0,12	59,38	12,66	73,40	26,60	
20	49,94	0,11	61,13	12,72	73,42	26,58	
21	52,38	0,10	61,74	12,08	73,42	26,58	
22	55,64	0,08	63,18	11,34	73,40	26,60	Rb ₃ FeF ₆
23	56,45	-	68,45	-	-	-	RbF· HCOOH

Система CsF – FeF₃ – HCOOH при 25°C

№	Жидкая фаза, мас.%		Твердая фаза, мас.%		Твердая фаза, определенная аналитической экстраполяцией, мас.%		Состав твердых фаз
	CsF	FeF ₃	CsF	FeF ₃	CsF	FeF ₃	
1	-	1,62	-	43,75	-	-	FeF ₃ · 3HCOOH
2	1,74	1,89	0,68	30,12	-	-	
3	4,32	2,48	1,62	28,83	-	-	
4	6,98	3,04	2,97	27,64	-	-	FeF ₃ · 3HCOOH
5	9,24	3,62	28,14	21,18	-	-	FeF ₃ · 3HCOOH+Cs ₂ FeF ₅
6	11,73	3,46	50,59	18,48	72,90	27,10	Cs ₂ FeF ₅
7	15,35	3,44	49,57	17,52	72,89	27,11	Cs ₂ FeF ₅
8	17,66	3,49	50,69	14,71	-	-	Cs ₂ FeF ₅ +Cs ₃ FeF ₆
9	22,08	1,62	53,25	11,42	80,13	19,87	Cs ₃ FeF ₆
10	26,22	0,64	58,03	11,98	80,14	19,86	
11	29,34	0,28	53,71	9,67	80,14	19,86	
12	32,26	0,16	54,58	9,34	80,14	19,86	
13	37,17	0,11	56,87	9,17	80,13	19,87	
14	41,51	0,10	59,82	9,48	80,12	19,88	
15	45,52	0,09	60,53	8,67	80,13	19,87	
16	49,86	0,10	61,47	7,68	80,14	19,86	
17	53,72	0,11	63,36	7,32	80,14	19,86	
18	56,66	0,09	65,55	7,58	80,13	19,87	
19	59,74	0,09	67,84	7,84	80,15	19,85	Cs ₃ FeF ₆
20	62,44	-	73,65	-	-	-	CsF· HCOOH