

На правах рукописи



ОХУНОВА УМЕДА РАХМАТДЖОНОВНА

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

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Душанбе – 2018 г.

Работа выполнена на кафедре общей химии и методики её преподавания Худжандского государственного университета имени академика Б. Гафурова

Научный руководитель: **Юнусов Музафар Мамаджанович** - доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Рахимова Мубаширхон** - доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета

Низомов Исохон Мусоевич - кандидат химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни

Ведущая организация: Таджикский технический университет имени акад. М.С.Осими, факультет инновационной технологии, кафедра общая и неорганическая химия

Защита состоится «**14**» **ноября 2018** г в **10⁰⁰** часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E – mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан « _____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



С.Р. Усманова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Двойные и комплексные фториды 3d-переходных металлов со степенью окисления +2,+3 обладают уникальными физико-химическими свойствами как структурные, электрические, оптические, магнитные, акусто- и магнитооптические свойства и широко применяются в различных областях современной науки и техники, служат объектом интенсивных исследований. К этим исследованиям возрос интерес с появлением новых фторидных материалов, которые применяются в качестве сенсibiliзирующих, и активных веществ в лазерной технике. Они являются хорошими магнитными материалами для установления электронных структур. Их можно использовать при селективном синтезе фторорганических соединений как «мягкие» фторирующие агенты.

Области применения двойных и комплексных фторидов 3d – переходных металлов (II,III) требуют использование безводных материалов, не имеющих кислород содержащих примесей. Такие материалы, можно получить твердофазным методом, однако этот метод трудоёмок и требует сложного и дорогостоящего аппаратного оформления работающего в агрессивной фторирующей атмосфере.

Синтез этих фторидов гидрохимическим методом продуктивен, но при использовании этого метода образуются гидратированные фториды, термическое обезвоживание которых сопровождается пиролизом фторида и требует дополнительного фторирования, что усложняет процесс синтеза.

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

В связи с этим, совершенствование существующих и разработка новых недорогих методов синтеза безводных как бинарных, так и комплексных фторидов 3d-переходных металлов (II,III) и улучшение качества продуктов является **актуальной задачей.**

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является разработка методов синтеза особо чистых бинарных и комплексных фторидов 3d-переходных металлов (II,III). Определение характера взаимодействия и растворимости фторидов 3d-переходных металлов (II,III) с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты. Определение области кристаллизации вновь образующихся соединений, построение диаграмм растворимости, установления закономерностей и фазообразования в данных системах в широком интервале концентраций фторидов щелочных металлов.

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

- разработка более доступных методов синтеза безводных комплексных и двойных фторидов 3d-переходных металлов (II,III)
- исследование системы фториды 3d-переходных металлов (II,III) - фториды щелочных металлов - муравьиная кислота;
- определение области кристаллизации вновь образующихся соединений и изучение (построение) диаграмм растворимости;
- исследование физико-химических свойств образующихся соединений в изученных системах;

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) в широком интервале концентрации фторидов щелочных металлов образуются безводные и сольватированные соответствующие фториды, трифторометаллаты (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 гидратированных фторидов 3d – переходных металлов (II,III). Установлено, при одинаковой дисперсности температурная устойчивость гидратированных фторидов 3d – переходных металлов (II, III) увеличивается в ряду фторид марганца (II) → фторид цинка (II), и фторид железа (III) - > фторид хрома (III).
- Разработаны способы получения безводных фторидов 3d - переходных металлов (II,III), и фторометаллатов (II) калия и рубидия.

Практическая значимость работы: Разработанные методы синтеза предлагаемыми способами могут быть использованы для получения безводных бинарных и комплексных фторидов 3d–переходных металлов (II,III), пригодных для применения в различных областях современной науки и техники, особенно в лазерной технике, создания инфракрасных детекторов, детекторов памяти, дисплеев и электроно-оптических модуляторов. Полученные безводные бинарные и комплексные фториды 3d - переходных металлов (II,III) с фторидами щелочных металлов предложенным способом можно применить для выращивания их монокристаллов без использования фторирующей атмосферы.

Полученные данные могут служить справочными данными и дают возможность расширить информацию о способности фторидов 3d – переходных металлов (II,III) к дегидратации, сольватации и комплексобразованию в среде муравьиной кислоты.

Основные положения работы, выносимые на защиту:

- разработанные способы синтеза безводных фторидов 3d – переходных металлов (II,III);
- исследование взаимодействия фторидов 3d – переходных металлов (II, III) с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты;
- определение области кристаллизации образующихся соединений в широком интервале концентрации фторидов щелочных металлов;
- результаты физико-химических исследований синтезированных фторидных соединений;

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 8 статей 6 из них в изданиях «Перечня ведущих периодических изданий рекомендованных ВАК РФ», и 5 материалов конференций.

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).

Вклад автора заключается в постановке задачи исследования, определения путей и методов их решения, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и вывода, общим объемом 120 страниц текста, список использованной литературы включает 132 наименований, рисунков и приложений состоящий из 21 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, новизна, научная и практическая значимость, и её структура.

В первой главе изложены литературные данные по синтезу и физико-химическим свойствам фторидов 3d-переходных металлов (II,III) и их фторокомплексов как в растворе, так и в расплаве.

Во второй главе приводится методика эксперимента, и экспериментальные данные по синтезу безводных фторидов 3d – переходных металлов (II,III) и трифторометаллатов (II) калия и рубидия в среде муравьиной кислоты.

В третьей главе приведены результаты исследования взаимодействия фторидов 3d – переходных металлов (II, III) с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты при температуре 25⁰С.

В четвертой главе приведены физико-химические исследования гидратированных фторидов 3d – переходных металлов (II, III), и их фторокомплексов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

СИНТЕЗ ФТОРИДОВ 3-d ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (II, III).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза фторидов 3d - переходных металлов (II,III) в качестве исходных веществ применяли дигидрофторид калия, фториды рубидия и цезия, нитраты и хлориды 3d -переходных металлов (II,III), 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.

В качестве физико-химических методов анализа нами было использовано пламенная фотометрия (определение щелочных металлов), комплексометрия (определение 3d-переходных металлов), титриметрия (определение фтор – иона), алкалометрия (определение муравьиной кислоты), ИК - спектроскопия, термический и рентгенофазовый анализ. Термический анализ проводили на дериватографе «МОМ – Будапешт» системы Паулик, Паулик и Эрдей с применением дифференциальной записи температуры и потери массы. В качестве эталонного образца использован прокаленный оксид алюминия.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Дрон – 2,0 методом порошка на медном излучении с никелевым фильтром.

ИК – спектры записывали на спектрометре UR – 20 в области 400-4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с KBr и виде суспензии во фторированном масле.

Фториды 3d–переходных металлов (II,III) синтезировали растворением свежееосажденных гидрокарбонатов соответствующих 3d-переходных металлов (II,III) 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. Очистка исходных веществ носит принципиальный характер, так как направлена не только на обеспечение необходимой препаративной чистоты, но в основном на изыскание способов синтеза особо чистых веществ. Затем медленно нагревали и выдерживали некоторое время с целью разложения избыточной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и коагуляции частиц гидроксокарбонатов. 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 полученные гидроксокарбонаты сушили при температуре 60 - 70 °С под инфракрасными лучами.

Синтезированные гидроксокарбонаты 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 до постоянного веса в эксикаторе. Проводили анализ на содержания марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, железа и фтора.

Результаты химического анализа показали, что полученные фториды имеют состав $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$.

Синтез безводных фторидов 3d – переходных металлов (II,III) и трифторометаллатов (II) калия и рубидия в среде муравьиной кислоты.

Синтез фторидов 3d – переходных металлов (II, III) и фторометаллатов проведены следующим образом: в тефлоновый реактор снабженный крышкой и мешалкой наполненной муравьиной кислотой, вводили 15–20 г гидратированных соответствующих фторидов. Реактор плотно закрывали крышкой и содержимое реактора интенсивно перемешивали в течение 3-4 часов. После достижения равновесия содержимое реактора переносили в стеклоуглеродную чашку, твердую фазу выделили декантацией и несколько раз на фильтре промывали муравьиной кислотой. Полученный продукт сушили под инфракрасным излучателем при 100 – 110°С.

Химический анализ состава полученных фторидов 3d – переходных металлов (II,III) показал, что этим способом можно получить мелкодисперсные

безводные фториды 3d-переходных металлов (II, III). Выход продукта 98-99% от теоритического.

Синтез трифторометаллатов (II) калия и рубидия проводили при растворении свежесажженных гидроксокарбонатов соответствующих 3d-переходных металлов (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) в насыщенных муравьинокислых растворах фторидов или гидрофторидов калия и рубидия. Для полноты протекания реакции и разложения гидроксокарбонатов в случае использования фторидов калия и рубидия в систему добавили стехиометрическое количество фтороводородной кислоты.

При постоянном перемешивании раствора равновесие устанавливается в течение 3-5 часов в зависимости от природы переходного металла (II, III). Осадок отфильтровывали декантацией и 2-3 раза промывали на фильтре 2-4%-ным муравьинокислым раствором фторида калия и рубидия, затем этанолом и сушили на воздухе.

Результаты химического, рентгенофазового и полуколичественного, спектрального анализов показывают, что полученные продукты являются чистыми не содержащими кислородных примесей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ФТОРИДОВ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ.

Исследование неводных растворов имеет большое значение в становлении многих разделов общей теории растворов. 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 удастся сместить равновесие этих реакций из – за малой растворимости или нерастворимости продуктов реакций. С этой целью нами было исследованы фазовые равновесия в системах фторида 3d – переходных металлов – фториды щелочных металлов – муравьиная кислота.

Исследование взаимодействия фторида калия с фторидами 3d – переходных металлов в среде муравьиной кислоты

Система $KF - MnF_2 - HCOOH$ при 25 °C. Результаты исследования данной системы приведены на рис.1. Растворимость фторида марганца (II) и фторида калия в муравьиной кислоте при 25 °C составляют 0.78 мас.% и 41.56

мас.% соответственно. С добавлением незначительного количества KF в насыщенный раствор MnF_2 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 фазы 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.

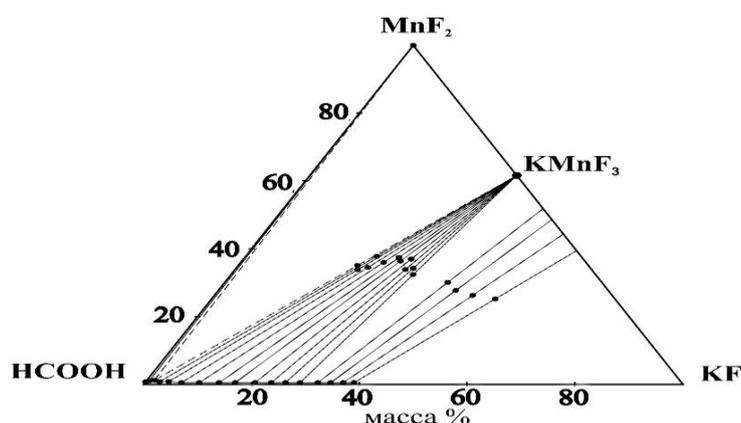


Рисунок 1. Диаграмма растворимости системы KF – MnF_2 –HCOOH при 25 °C

По аналогу выше приведённых данных было изучено следующие системы: $RbF - MnF_2 - HCOOH$, $CsF - MnF_2 - HCOOH$.

Исследование системы KF - CoF_2 - HCOOH при 25°C. Результаты по исследованию взаимодействия этой системы представлены на рис. 2. Растворимость фторида кобальта (II) в муравьиной кислоте при 25 °C 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 $CoF_2 \cdot 2HCOOH$. Эвтектическая точка раствора содержит 1.24 мас.% CoF_2 и 3.33 мас.% KF, при которой осаждаются $CoF_2 \cdot 2HCOOH$ и $KCoF_3$. Исследования по определению состава твёрдых 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.%.

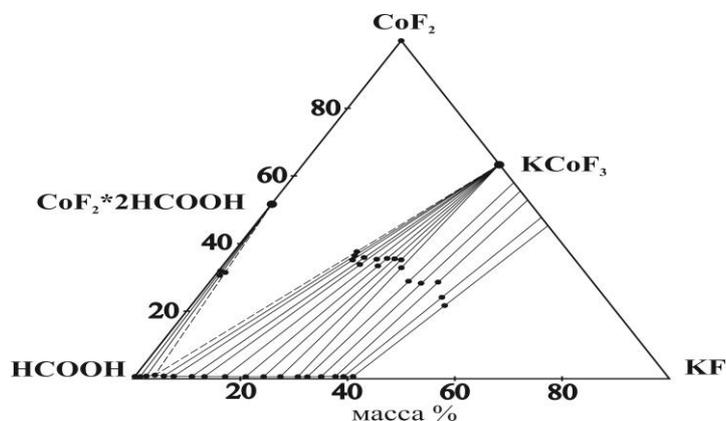


Рисунок 2. Диаграмма растворимости системы KF–CoF₂–HCOOH при 25 °С

Аналогично было изучено следующие системы: RbF – CoF₂ – HCOOH, CsF – CoF₂ – HCOOH.

Система KF- NiF₂ – HCOOH при 25 °С. Данные полученные при изучении системы представлены на рис. 3. 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.

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.

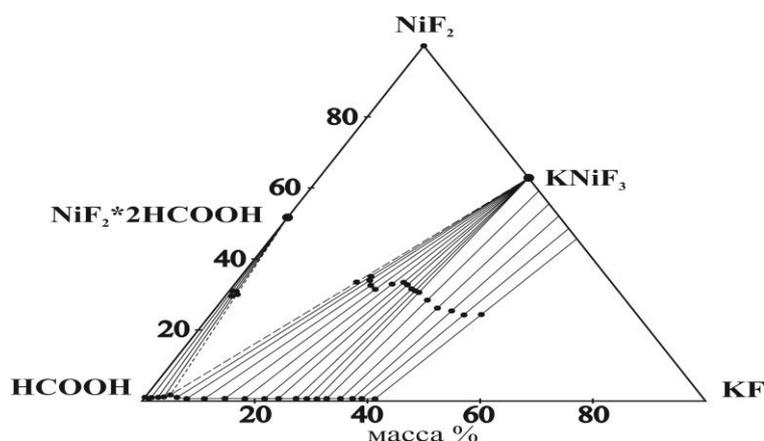


Рисунок 3. Диаграмма растворимости системы KF – NiF₂ – HCOOH при 25 °С

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 KNiF_3 . Далее начиная с концентрации фторида калия 32.67 мас.% до 40.85 мас.% образуется соединение $n\text{KNiF}_3 \cdot m\text{KF}$ переменного состава.

По аналогу выше приведённых данных было изучено следующие системы $\text{RbF} - \text{NiF}_2 - \text{HCOOH}$, $\text{CsF} - \text{NiF}_2 - \text{HCOOH}$.

Исследование системы $\text{KF} - \text{CuF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25 °С. Результаты изучения совместной растворимости и взаимодействия фторидов калия и меди в этой системе представлены на рис. 4. Величина растворимости CuF_2 в муравьиной кислоте при температуре 25 °С равна 0.99 мас.%. Состав твердой фазы является сольват фторида меди (II) $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Прибавление фторида калия в насыщенный муравьинокислый раствор CuF_2 увеличивает растворимость фторида меди (II) до 1.44 мас.%. Следует отметить, что в пределе интервала 0-3.85 мас.% KF в осадок кристаллизуется сольват $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Эвтектическая точка совместной кристаллизации $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ и KCuF_3 раствора содержит 1.44 мас.% CuF_2 и 5.36 мас.% KF . При увеличении концентрации KF до 28.32 мас.% уменьшается содержание CuF_2 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.

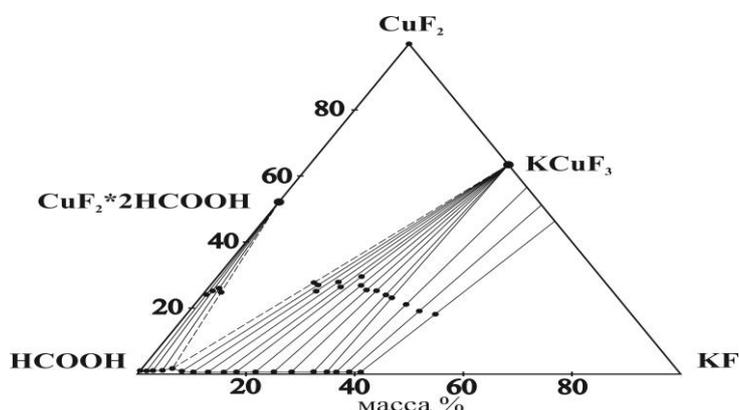


Рисунок 4. Диаграмма растворимости системы $\text{KF} - \text{CuF}_2 - \text{HCOOH}$ при 25 °С

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

По аналогу было изучено следующие системы $\text{RbF} - \text{CuF}_2 - \text{HCOOH}$, $\text{CsF} - \text{CuF}_2 - \text{HCOOH}$.

Исследование системы KF - ZnF₂ – HCOOH при 25 °С. Результаты исследования данной системы приведены на рис 5. Значимость растворимости ZnF₂ в муравьиной кислоте при температуре 25 °С равно 1.12 мас.%. В качестве твердой фазы кристаллизуется ZnF₂ · 2HCOOH. Введение фторида калия в насыщенный раствор ZnF₂ 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) ZnF₂ · 2HCOOH. 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 ZnF₂ до 0.08 мас.%. При повышении концентрации фторида калия в интервале 9.42 - 35.54 мас.%. образуется комплексное соединение трифтороцинкат (II) калия KZnF₃. 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 nKZnF₃ · mKF. 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 отражено на на треугольной диаграмме.

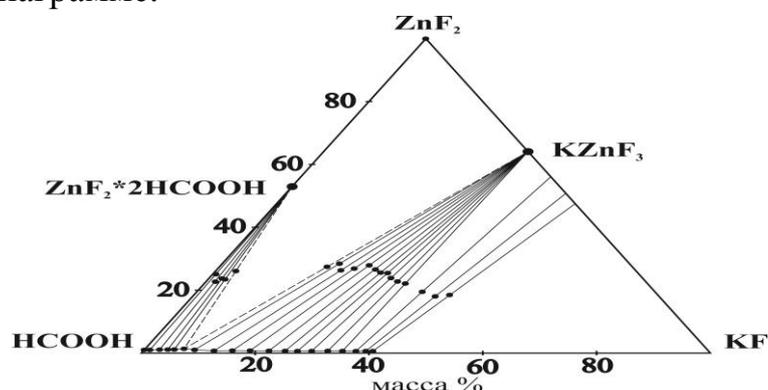


Рисунок 5. Диаграмма растворимости системы KF–ZnF₂–HCOOH при 25 °С

Также изучено взаимная растворимость в системах RbF – ZnF₂ – HCOOH, CsF – ZnF₂ – HCOOH температуре 25 °С.

Система KF - CrF₃ - HCOOH при 25 °С. Результаты исследования взаимодействия и взаимной растворимости в системе приведены на рис.б. Растворимость трифторида хрома в муравьиной кислоте в данной температуре имеет значение 1.24 мас.%. и состав твердой фазы соответствует сольвату фторида хрома (III) CrF₃ · 3HCOOH. При добавление незначительного количества KF в муравьинокислый раствор трифторида хрома увеличивает растворимость CrF₃ 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 . 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.% CrF_3 . При дальнейшем повышении концентрации KF начиная с 14.52 мас.% до 40.02 мас.% в системе как твердая фаза образуется гексафторохромат (III) калия.

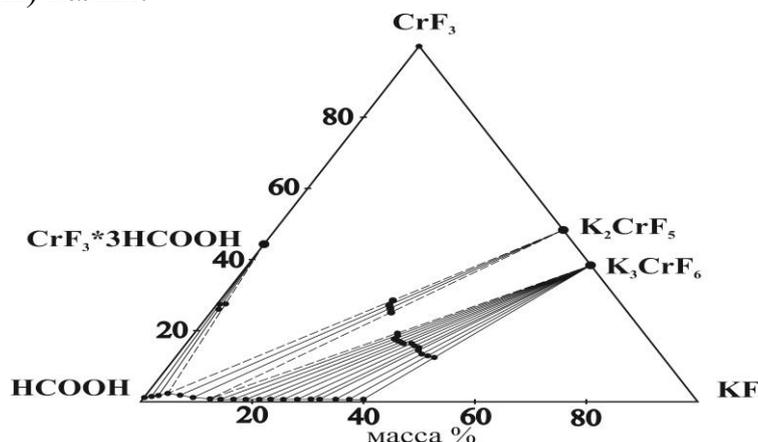


Рисунок 6. Диаграмма растворимости системы $\text{KF-CrF}_3\text{-HCOOH}$ при 25 °C

Аналогично изучено следующие системы: $\text{RbF - CrF}_3 - \text{HCOOH}$, $\text{CsF - CrF}_3 - \text{HCOOH}$.

Система $\text{KF - FeF}_3 - \text{HCOOH}$ при 25 °C. Результаты исследование взаимодействия и взаимной растворимости данной системе представлены на рис.7. 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) повышается его растворимость в результате комплексобразования. 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 пентафторофerrата (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 .

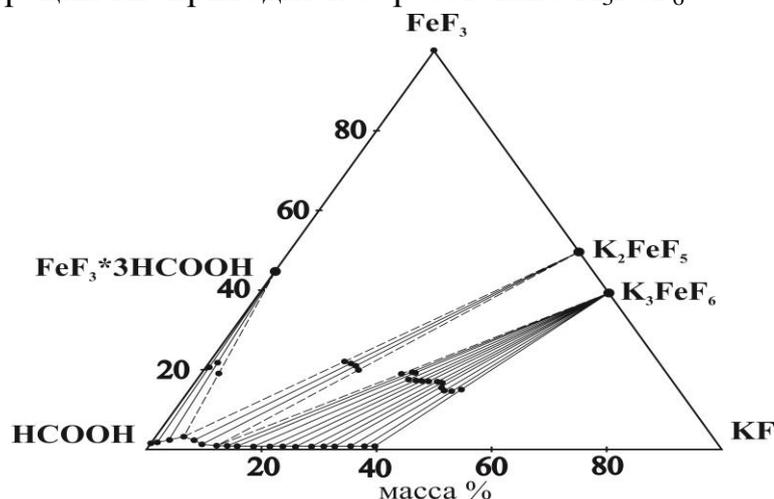


Рисунок 7. Диаграмма растворимости системы KF – FeF₃ – HCOOH при 25 °C

Эвтектическая точка раствора имеет 0.54 мас.% FeF₃ 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.

Также изучено фазовые равновесия в системах RbF – FeF₃ – HCOOH, CsF – FeF₃ – HCOOH при температуре 25 °C.

На основании полученных данных по исследованию систем выявлены следующие последовательности :

а) с уменьшением ионного радиуса 3d-переходного металла в степени окисления +2 способность к дегидратации и комплекс образованию уменьшается от фторида марганца (II) к фториду цинка (II), к сольватации увеличивается, а в степени окисления +3 от фторида железа(III) к фториду хрома (III);

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

в) при одинаковом внешнесферном катионе в зависимости от ионного радиуса 3d – переходного металла (II) увеличивается растворимость их фторидов, и способность к высаливанию уменьшается от фторида марганца (II) фториду цинка (II) от фторида хрома (III) к фториду железа (III).

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ФТОРИДОВ

Физико-химическое исследование гидратированных фторидов

Изучена термическая устойчивость синтезированных гидратированных фторидов 3d-переходных металлов (II,III). Термическое поведение кристаллогидратов фторидов 3d-переходных металлов (II) почти идентично. Разница заключается только в температурах дегидратации. На всех дериватограммах $MF_2 \cdot 4H_2O$ где $M = Mn, Co, Ni, Zn$ отмечены по одному эндоэффекту, при котором теряется четыре молекулы воды. При дальнейшем повышении температуры до $400\text{ }^\circ\text{C}$ на кривой ДТА дериватограмм не наблюдается термических эффектов, однако на кривой ТГ, выше $250\text{ }^\circ\text{C}$ отмечается незначительная убыль массы связанная с пирогидроллизом фторидов. В качестве примера на рис.8. приведена дериватограмма тетрагидрата фторида никеля (II). Эндоэффект при $70\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$ отвечает потере четырех молекул воды. Повышение температуры выше $250\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к пирогидролизу фторида никеля.

Дериватограммы тригидрата фторидов хрома (III) и железа (III) также идентичны. На дериватограммах наблюдаются по два эндоэффекта. Первый эндоэффект на дериватограмме тригидрата фторида железа (III) при $145\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.9) соответствует удалению приблизительно 2,5 моля воды. В интервале температур от 190 до $480\text{ }^\circ\text{C}$ на кривой ДТА не наблюдается термических эффектов, однако на кривой ТГ зафиксирована потеря массы. Затем на кривой ДТА в интервале температур $480\text{-}570\text{ }^\circ\text{C}$ появляется второй эндоэффект. Общая потеря массы составляет $51.98\text{ мас.}\%$.

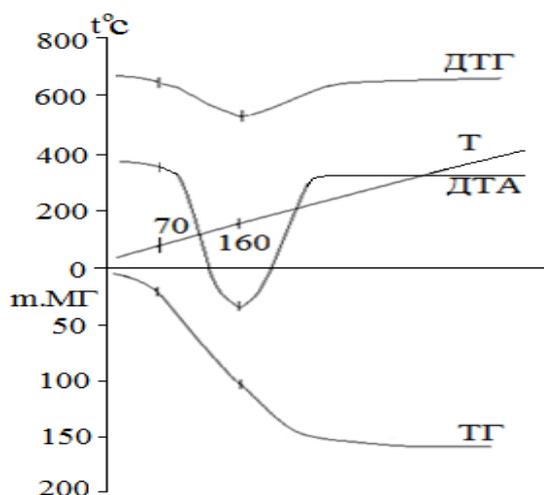


Рис. 8 Дериватограмма $NiF_2 \cdot 4H_2O$

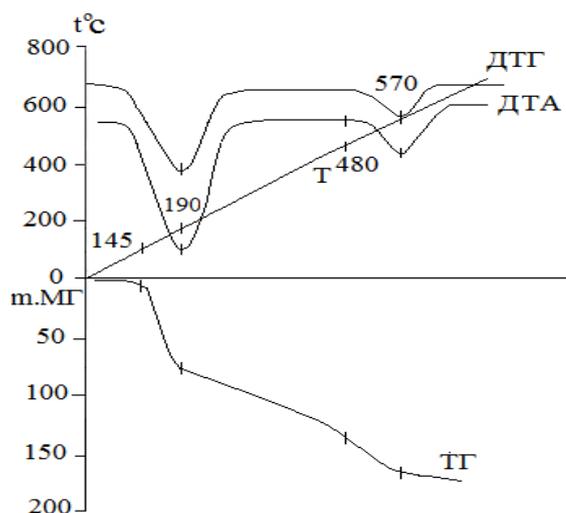


Рис.9 Дериватограмма $FeF_3 \cdot 3H_2O$

Для получения полного представления о механизме термического разложения кристаллогидратов фторидов никеля и железа проведен элементный анализ состава продуктов разложения при различных температурах, (табл. 1 и 2).

Таблица 1.

Результаты химического анализа продуктов разложения $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

№	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 2.

Результаты химического анализа продуктов разложения $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

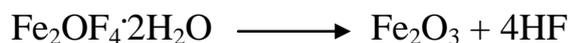
№	Температура °С	Убыль массы %	Содержание, мас. %			
			Fe	F	H ₂ O	O
1	25	-	33.52	34.14	32.34	-
2	50	-	33.53	34.15	32.29	-
3	100	6.55	35.58	36.96	27.45	-
4	150	11.96	42.57	32.82	22.76	1.84
5	175	25.56	46.68	31.72	15.02	6.56
6	200	31.06	49.62	28.19	13.54	8.63
7	300	42.55	50.31	22.32	11.27	16.08
8	400	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

Первый эндоэффект на дериватограмме $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, по расчету потери массы, соответствует удалению приблизительно 2,5 моль воды. По результатам

химического анализа образующихся продуктов разложения тригидрата фторида железа (III) можно выразить уравнением:



Главная убыль массы на кривой ТГ без появления термического эффекта на кривой ДТА свидетельствует о продолжении пирогидролита. При втором эндоэффекте происходит глубокий пирогидролит и оксифторид железа (III) превращается в оксид железа (III).



Проведенные исследования показывают, что основными продуктами обезвоживания гидратов фторидов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) являются безводные фториды с незначительными примесями соответствующих оксифторидов или оксидов. Гидратированные фторид меди (II), фториды хрома (III) и железа (III) претерпевают глубокий пирогидролит и конечными продуктами являются соответствующие оксиды.

На основании полученных и литературных данных можно вывести следующую последовательность. При одинаковой дисперсности гидратированных фторидов 3d-переходных металлов (II) температуры дегидратации возрастает в ряду от гидрата фторида марганца (II) к гидрату фторида цинка (II). Тригидрат фторида хрома (III) термически более устойчив, чем тригидрата фторида железа (III).

В ИК – спектрах всех гидратированных фторидов 3d-переходных металлов (II, III) полосы поглощения деформационного и валентного колебания воды появляются, в областях $1640-1665 \text{ см}^{-1}$ и $3330-3400 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Смещение полос поглощения деформационного колебания в высокочастотной области в низкочастотной свидетельствует о наличии сильной водородной связи типа O – H...F

Во всех ИК – спектрах полосы поглощения в области $450-550 \text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями M – F связей. Появление плеча при $400-410 \text{ см}^{-1}$ обусловлено небольшим снятием вырождения валентного колебания связи M – F под влиянием кристаллического поля решетки и водородной связи.

ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИНАРНЫХ ФТОРИДОВ И ФТОРКОМПЛЕКСОВ 3d – ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (II, III)

На рис.10 а,б. приведена дериватограмма MnF_2 и KMnF_3 . На дериватограмме MnF_2 эндоэффект при $50-110 \text{ }^\circ\text{C}$ соответствует потере адсорбированной муравьиной кислоты, а экзоэффект при $345-360 \text{ }^\circ\text{C}$ обусловлен сгоранию паров муравьиной кислоты. Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному пирогидролиту продукта.

На дериватограмме трифтороманганата (II) калия также 110 °С является результатом удаления адсорбированной муравьиной кислоты. Экзоэффект при 320-350 °С соответствует сгоранию паров муравьиной кислоты.

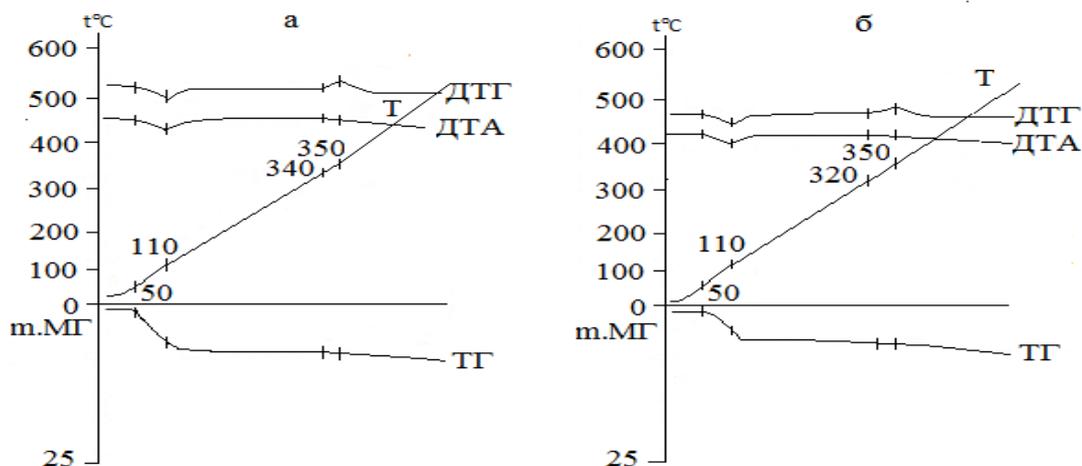


Рис.10 Дериватограммы: а - MnF₂, б - KMnF₃

Термическое поведение дисольватов фторидов кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка и их фторорметаллов (II) щелочных металлов идентичны. В качестве примера на рис. 11. а, б представлены дериватограммы CoF₂·2HCOOH и KCoF₃. Глубокий эндэфект при 70-150°С на дериватограмме CoF₂·2HCOOH (рис.11а) соответствует потере двух молекул муравьиной кислоты. При 330-350°С на кривой ДТА появляется нечеткий экзоэффект.

Появление нечеткого экзоэффекта при 320-345°С на кривой ДТА обусловлено сгоранием паров муравьиной кислоты. Затем происходит пирогидролит продукт. Эндэфект при 80–120°С на дериватограмме KCoF₃ отвечает потере адсорбированной муравьиной кислоты. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению экзоэффекта при 280-320°С обусловленного сгоранием паров муравьиной кислоты.

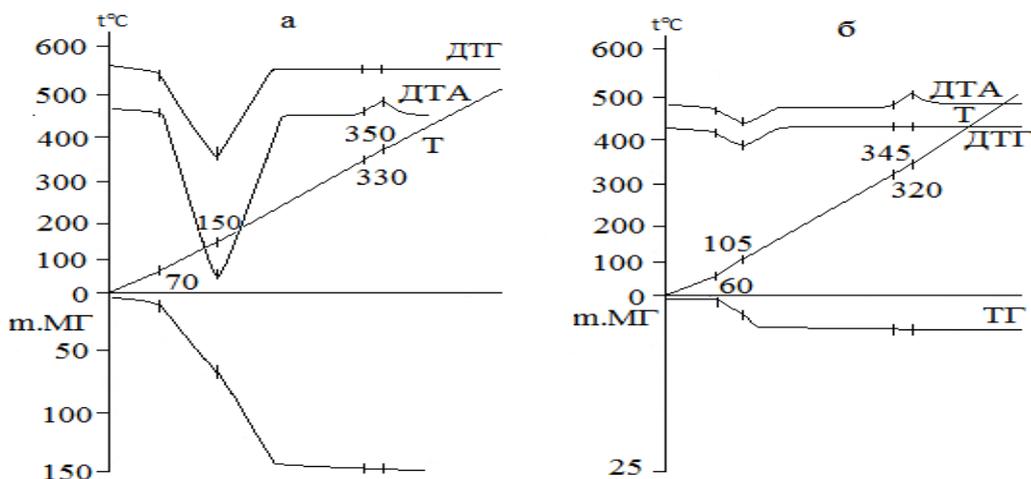


Рис.11 Дериватограммы: а - CoF₂·2HCOOH, б - KCoF₃

На кривой ДТА дериватограммы $ZnF_2 \cdot 2HCOOH$ (рис. 12 а) эндоэффект при $80-180^\circ C$ сопровождается убылью массы $46.42 \text{ мас.}\%$, который соответствует потери двух молекул муравьиной кислоты. При дальнейшем повышении температуры на кривой ДТА фиксируется экзоэффект при температуре $330-370^\circ C$ обусловленный сгоранием паров муравьиной кислоты. На термогравиметрической кривой отмечается незначительная плавная убыль в массе за счет пирогидроллиза.

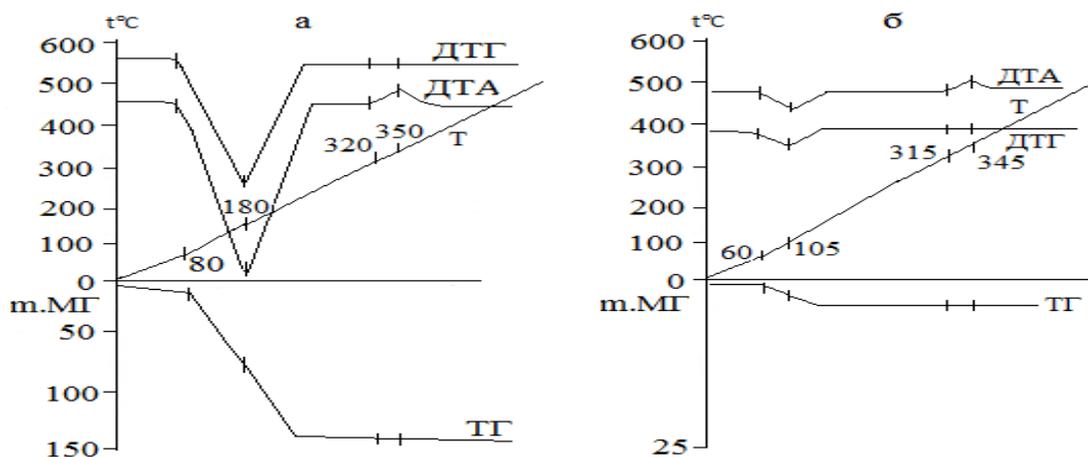


Рис.12 Дериватограммы: а - $ZnF_2 \cdot 2HCOOH$, б - $KZnF_3$

На дериватограмме $KZnF_3$ зарегистрирован только эндоэффект при $60-105^\circ C$ соответствующий потере адсорбированной муравьиной кислоты. При дальнейшем повышении температуры продолжается незначительная потеря масса в результате протекание процесса пирогидроллиза. Отсутствие экзоэффекта на дериватограмме $KZnF_3$ можно объяснить тем, что адсорбированная муравьиная кислота легко улетучивается. Из реакционной зоны и не происходит сгорания его паров.

На дериватограммах $CrF_3 \cdot 3HCOOH$ и K_3CrF_6 зарегистрированы по одному термическому эффекту (рис.13а,б). Эндоэффект на кривой ДТА кристаллосольвата фторида хрома (III) $CrF_3 \cdot 3HCOOH$ при $150-220^\circ C$ относится потере трех молекул муравьиной кислоты. Экзоэффект при $325-350^\circ C$ отвечает сгоранию паров муравьиной кислоты (рис.13а). Затем на термогравиметрической кривой наблюдается незначительная потеря масса связанная с прогидроллизом продукта. Дериватограмма K_3CrF_6 (рис.13 б) характеризуется эндоэффектом при $75-125^\circ C$, обусловленный удалением адсорбированной муравьиной кислоты. При дальнейшем нагревании и повышении температуры в интервале $320-340^\circ C$ появляется экзоэффект в результате сгорания паров муравьиной кислоты. Повышение температуры выше $300^\circ C$ на термогравиметрической кривой приводит к незначительной потере массы обусловленным протеканием процесса пирогидроллиза продукта.

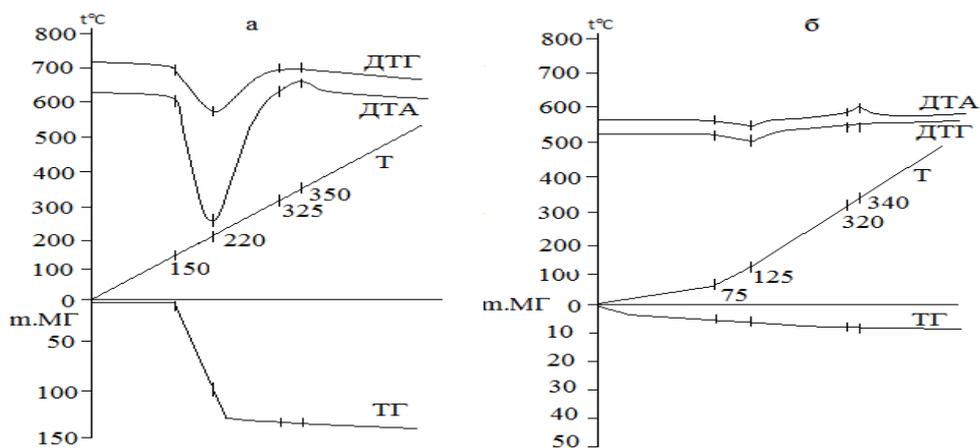


Рис.13 Дериватограммы: а – CrF₃·3HCOOH, б - K₃CrF₆

Дериватограммы гексафторохроматов (III) рубидия и цезия идентичны дериватограмме K₃CrF₆.

В ИК – спектрах сольватов фторидов 3d – переходных металлов (II, III) и их фторометаллов (II, III) щелочных металлов имеются полосы поглощения в области 450- 475 см⁻¹ и слабые плечи в интервале 405-410 см⁻¹. Интенсивные полосы поглощения при 450-475 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям М–F связей. Появление слабого плеча в интервале 405–410 см⁻¹, по видимому, обусловлено небольшим снятием вырождения валентного колебания М–F связей под влиянием кристаллического поля решетки кристалла.

Кроме того в ИК – спектрах сольватов фторидов 3d –переходных металлов (II,III) и фторометаллов (II, III) щелочных металлов зарегистрирован ряд полос поглощения относящихся к колебаниям функциональных групп или связанной, или адсорбированной муравьиной кислоты.

Широкие интенсивные полосы поглощения в интервале 2800 – 3200 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям ОН – группы на которых, по-видимому, налагает полоса поглощения валентного колебания С – Н, характеристическая частота поглощения которого находится в интервале 2800–3000 см⁻¹. Полосы поглощения в областях 1350 – 1390 см⁻¹ и 1560–1590см⁻¹ отвечают симметричным и антисимметричным валентным колебаниям карбонильной групп. С=О соответственно. Полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы – СООН проявляются при 1685–1690 см⁻¹.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза гидратированных фторидов 3d - переходных металлов (II,III). Изучено их термическое поведение и установлено, что при одинаковой дисперсности с увеличением заряда ядра и уменьшением

- ионного радиуса 3d-переходного металла температура дегидратации гидратов повышается от фторида марганца (II) к фториду цинка (II). Изучена кинетика дегидратации и показано, что при высокой температуре фторида марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) подвергаются частичному, а фториды меди (II) и хрома (II) и железа (II) – глубокому пирогидролиту.
2. Разработан способ синтеза безводных бинарных фторидов 3-d переходного металла (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.
 3. Исследовано взаимодействие фторидов 3d – переходных металлов (II, III) и фторидов щелочных металлов в среде муравьиной кислоты, в широком интервале концентраций последних. Показано, что в среде муравьиной кислоты кристаллогидраты фторидов 3d-переходных металлов (II, III) дегидратируются с образованием безводных и сольватированных фторидов. Установлено, что в системах образуются сольваты фторидов 3d-переходных металлов безводные три фторометаллатов (II) щелочных металлов, фазы переменного состава, безводные пента-и гексафторометаллов (III) щелочных металлов.
 4. В результате исследования выявлены следующие последовательности:
 - с уменьшением ионного радиуса 3d – переходного металла способность к дегидратации и комплексообразованию уменьшается, а к сольватации увеличивается;
 - с повышением степени окисления 3d-переходных металлов увеличивается способность их фторидов к комплексообразованию;
 - при одинаковом комплексном анионе с увеличением ионного радиуса щелочного металла способность к высаливанию уменьшается от фторида калия к фториду цезия;
 - при одинаковом внешнесферном катионе в зависимости от заряда и ионного радиуса 3d – переходного металла и растворимости их бинарных фторидов способность к высаливанию уменьшается, от фторида марганца (II) к фториду цинка (II) и от фторида хрома (III) к фториду железа (III).
 5. Синтезированные соединения изучены методами физико-химического анализа и выявлено, что термическая устойчивость фторокомплексов с

одинаковым комплексным анионом возрастает с увеличением ионного радиуса внешнесферного катиона.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи, опубликованные в научных журналах рекомендованных ВАК
Министерство образования и науки Российской Федерации*

1. Охунова У.Р. Фазообразование в системе $\text{RbF-MnF}_2\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ / У.Р. Охунова, Р. Охунов // Доклады АН РТ. - 2007. – Т. 50. - № 8.- С.685-688.
2. Охунов Р. Исследование системы $\text{KF-MnF}_2\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ / Р. Охунов, У.Р. Охунова // Доклады АН РТ. – 2008. – Т. 51.- № 1.-С.49-52.
3. Охунова У.Р. Исследование взаимодействия в системе $\text{KF-CoF}_2\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ при 25°C / У.Р. Охунова, Р. Охунов, М.И. Сабуров // Доклады АН РТ. - 2009. -Т 52. - № 12. -С. 946-949.
4. Охунова У. Р. Изотерма растворимости системы $\text{KF-NiF}_2\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ при 25°C /У. Охунова, Р. Охунов // Доклады АН РТ. – 2010. –Т. 53.- № 3. -С.192-195.
5. Юнусов М.М. Изотерма растворимости в системе $\text{RbF-CrF}_3\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ при 25°C /М.М. Юнусов, У.Р. Охунова //Известие АНРТ. - 2014. - №3 (156). - С. 59-63.
6. Охунова У.Р. Исследование системы $\text{CsF-ZnF}_2\text{-HCOOH-}$ при 25°C / У.Р. Охунова, М.М. Юнусов // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук, Душанбе. – 2016. - №1/1(192). - С.242-245.

Публикации в материалах конференций

1. Юнусов М.М. Изотерма растворимости системы $\text{KF-ZnF}_2\text{-HCOOH- H}_2\text{O}$ при 25°C / М.М. Юнусов, У.Р. Охунова, М.И. Сабуров // Материалы Республиканской конференции «Актуальные проблемы преподавания естественных и технических наук в средних и высших школах», Худжанд, - 2010. -С.174-177.
2. Юнусов М.М. Фазообразование в системе $\text{KF-CuF}_2\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ при 25°C / М.М. Юнусов, У.Р. Охунова // Материалы Республиканской конференции «Актуальные проблемы преподавания естественных и технических наук в средних и высших школах», Худжанд, - 2010. - С.242-245.
3. Охунова У.Р. Исследование системы $\text{KF-CrF}_3\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ / У.Р. Охунова // Материалы 5-ой международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ», Душанбе, - 2011. -С.144-146.
4. Охунова У.Р. Взаимодействие и растворимость в системе $\text{KF-FeF}_3\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ / У.Р. Охунова, М.М. Юнусов, М.И. Сабуров //Учёные записки ХГУ имени Б.

Гафурова, «Естественные и экономические науки», Худжанд, 2011.- №3.- С.161-165.

5. Юнусов М.М. Исследование системы $\text{RbF-NiF}_2\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ при 25°C / М.М. Юнусов, У.Р. Охунова // Материалы республиканской научно-практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности, и развития инновационных технологий в Таджикистане», посвященной 80-летию ХГУ им. Б Гафурова и факультета биологии и химии, Худжанд, - 2012. - С. 246-248.

6. Охунова У.Р. Фазообразование в системе $\text{RbF-CoF}_2\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ при 25°C / У.Р. Охунова // Материалы республиканской научно-практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности, и развития инновационных технологий в Таджикистане», посвященной 80-летию ХГУ им. Б Гафурова и факультета биологии и химии, Худжанд, 2012.- С. 243-245.

7. Охунова У.Р. Исследование системы $\text{RbF-CuF}_2\text{-HCOOH-H}_2\text{O}$ при 25°C / У.Р. Охунова, М.М. Юнусов // Материалы республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан», -Душанбе. – 2015.- С 59-63.