

*Иванов*

Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

БУЦКИЙ Владимир Дмитриевич

**ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
НИЗШИХ ФТОРИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА**

(02.00.01 — неорганическая химия)

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1979

Работа выполнена в лаборатории химии фторидов Ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научный руководитель — кандидат химических наук, старший научный сотрудник **В. С. Первов**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук **Б. Ф. Джуринский**; доктор химических наук **А. А. Опаловский**.

Ведущее предприятие — Всесоюзный научно-исследовательский институт химической технологии.

Защита диссертации состоится 16 мая 1979 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 12 апреля 1979 г.

*Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук*

**И. Ф. АЛЕНЧИКОВА**



## ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Исследования соединений переходных элементов в необычных степенях окисления являются одной из важных задач неорганической химии. Обычный путь таких исследований заключается в поиске термодинамически устойчивых объектов, в которых интересующая степень окисления центрального атома стабилизируется определенным лигандным окружением. Этот путь оказался плодотворным, однако такой выбор лигандов не позволяет проследить за изменением свойств центрального атома во всем диапазоне формальных валентностей. В то же время данные по изучению термодинамических свойств (сравнение устойчивости одноступенчатых простых соединений  $MX_n$ , где  $n=1, 2 \dots n$ ), анализ изменений координирующей способности атомов металла, отличающихся степенью окисления по отношению к одним и тем же лигандам, выяснение структурных особенностей соединений в переменновалентных рядах типа  $MX_n$  существенно дополняют химические характеристики элементов, позволяя проследить за различиями в их переходе из нейтрального состояния в состояние атома в насыщенновалентной молекуле. Так как в соединениях со фтором, как правило, реализуется максимальная степень окисления металла, изучение фторидов в низших степенях окисления поможет наиболее полно раскрыть данную проблему.

В качестве объектов исследования были выбраны низшие фториды молибдена и вольфрама. При этом учитывался практический интерес к этим соединениям, которые являются промежуточными продуктами низкотемпературных процессов получения изделий из тугоплавких металлов путем водородного восстановления соответствующих гексафторидов (например,  $WF_6$ ). Учитывалось так-



же то, что имеющиеся в литературе сведения о методах получения, химическом поведении и физико-химических свойствах низших фторидов молибдена и вольфрама крайне ограничены и часто противоречивы. Широкие валентные и координационные возможности молибдена и вольфрама предполагалось использовать для выявления сходства и различий их свойств в переменновалентных рядах одностипных молекул.

Цель работы. В задачу данного исследования входило экспериментальное изучение условий получения низших фторидов молибдена и вольфрама, синтез новых соединений, определение химических свойств, включающих температурные границы устойчивости и реакции диспропорционирования, окисления и гидролиза. С помощью инструментальных методов предполагалось достаточно полно охарактеризовать их физико-химические свойства, исследовать процессы сублимации, строение и состав пар над индивидуальными соединениями. При изучении условий равновесия ряда газовых и гетерогенных реакций ставилась задача определения новых термодинамических констант низших фторидов и уточнения некоторых ранее полученных величин. Предполагалось также получить новые сведения о структуре бинарных низших фторидов молибдена и вольфрама и ряда их производных.

Научная новизна. До настоящего времени не проводилось систематических исследований низших фторидов молибдена и вольфрама. Хотя некоторые свойства отдельных соединений, например,  $\text{MoF}_5$  или  $\text{MoF}_3$  были изучены ранее сравнительно подробно, сведения о других ( $\text{MoF}_4$ ,  $\text{WF}_4$ ) ограничивались часто противоречивыми данными о их синтезе.

В настоящей работе предложен универсальный способ получения низших фторидов молибдена и вольфрама, впервые изучен



механизм ряда реакций образования этих соединений. Также впервые исследованы процессы последовательного диспропорционирования до металлов, реакции гидролиза и окисления фтором, хлором и сухим кислородом. Получен ряд ранее неизвестных соединений, таких как гидраты пентафторидов и окситрифторидов молибдена и вольфрама, а также гексафторид молибдена (V), исследованы температурные границы устойчивости этих соединений и их некоторые физико-химические свойства. Определены новые и уточнены ранее известные термодинамические характеристики процессов и индивидуальных соединений. Получены новые данные о строении твердых и парообразных бинарных низших фторидов молибдена и вольфрама, а также их производных. На основании результатов исследований проведен сравнительный анализ координационных и валентных особенностей молибдена и вольфрама в рядах низших фторидов этих металлов.

Практическая ценность. Данное исследование может рассматриваться как часть решения фундаментальной проблемы изучения металлов в необычных степенях окисления. Так как галогениды играют важную роль в окислительно-восстановительных процессах получения тугоплавких металлов, их выбор в качестве объектов исследования может способствовать совершенствованию технологии молибдена и вольфрама. Результаты работы по изучению условий получения, химических и физико-химических свойств низших фторидов молибдена и вольфрама дополняют весьма ограниченные сведения об этих важных объектах и позволят полнее охарактеризовать особенности соответствующих элементов.

Дробация работы. Результаты работы были доложены на IV и V Всесоюзных симпозиумах по химии неорганических фторидов



(г. Душанбе, 1975г. и г. Днепропетровск, 1978г.), а также на III Всесоюзном совещании по химии и технологии молибдена и вольфрама (г. Орджоникидзе, 1977г.). По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения и четырех глав. В первой главе приведен обзор литературы. Во второй и третьей главах описаны процессы синтеза известных и новых низших фторидов молибдена и вольфрама и изложены результаты исследований их химических и физико-химических свойств. Четвертая глава содержит обсуждение результатов. Диссертация содержит 140 стр. машинописного текста, включая список литературы (133 наименований), 23 рисунка и 26 таблиц.

#### СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ НИЗШИХ ФТОРИДОВ

##### МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

В работе были исследованы возможности синтеза низших фторидов молибдена и вольфрама восстановлением различных газообразных фторидов в реакторе с нитями накаливания из этих металлов. Ранее подобная аппаратура была использована только для получения  $MoF_5$  и  $WF_5$  (W. E. Falconer, G. R. Jones, W. A. Sunder, I. Haigh, R. D. Peacock. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, vol. 35, 751).

В качестве исходных реагентов использовали гексафториды молибдена, вольфрама и серы, тетрафторид углерода, трифториды бора и азота. Исследования проводили на установке, показанной на рис. I. Конструкция реактора предусматривала возможность создания различных температурных зон и различных давлений исходных фторидов. Это позволяло вести направленный синтез низших фторидов молибдена и вольфрама, устойчивых в узких температурных интервалах, и разделять продукты реакций



в процессе восстановления. Синтезированные таким образом вещества собирали со стенок реактора магнитным скребком в специальные стеклянные ампулы, которые отплавляли под вакуумом.

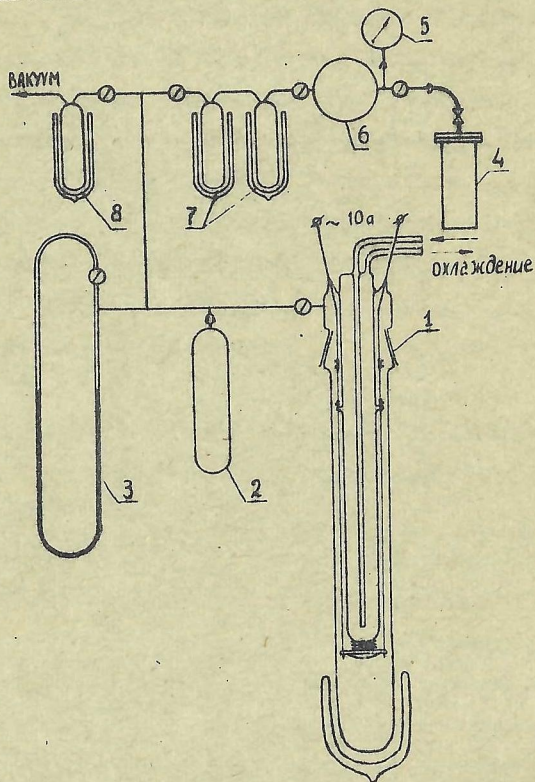


Рис. I. Установка для синтеза низших фторидов молибдена и вольфрама. I - реактор; 2 - калиброванная емкость; 3 - ртутный манометр; 4 - емкость с исходным фторидом; 5 - вакуумметр; 6 - ресивер; 7 - ловушка для дистилляционной очистки исходных фторидов; 8 - защитная ловушка.

Идентификацию полученных соединений осуществляли методами химического (фтор отгоняли в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и титровали нитратом тория; молибден и вольфрам определяли фотометрически роданидным методом или весовым методом в виде  $\text{MoO}_3$ ) и рентгенофазового (камеры РКД-57 или ВРС-143,  $\text{Cu-K}\alpha$  никелевый фильтр) анализов и по ИК и КР спектрам. Анализ газовых остатков реакций осуществляли хроматографически (аналитический газовый хроматограф ХТ 2302). Продукты реакций восстановления газообразных фторидов в реакторе с нитями накаливания из молибдена или вольфрама, а также оптимальные режимы синтеза низших фторидов этих металлов приведены в табл. I. С трифторидом бора молибденовые или вольфрамовые нити не взаимодействуют до температуры  $1500^\circ\text{C}$ .

Таким образом был разработан простой и универсальный метод синтеза всех известных низших фторидов молибдена и вольфрама, таких как  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{MoF}_4$ ,  $\text{MoF}_3$ ,  $\text{WF}_5$ ,  $\text{WF}_4$ , а также тиофторидов этих металлов, причем  $\text{MoSF}_3$  был получен впервые. Кроме того, были определены условия низкотемпературного получения вольфрамовых покрытий.

Результаты химических анализов, состав газовых остатков, а также данные по расходу реагентов, фиксировавшиеся в экспериментах, позволили рассчитать схемы протекавших в процессе синтеза реакций. Кроме того, на примере синтеза  $\text{MoF}_5$  путем восстановления  $\text{MoF}_6$  металлическим молибденом был исследован механизм образования этого соединения. Для этого был использован  $\text{MoF}_6$  меченный по молибдену, и проведен масс-спектрометрический анализ изотопных соотношений в исходном гексафториде и полученном из него  $\text{MoF}_5$ . В результате было установлено, что отношение числа молей  $\text{MoF}_6$  и  $\text{Mo}$  не совсем соот-



Таблица I.

Условия синтеза низших фторидов молибдена и вольфрама в реакторе с нитями накаливания.

| Исходный фторид  | Давление атм                       | Материал нитей | Температура нитей, °C | Температура осаждения, °C | Твердые продукты                    | Газообразные продукты               |
|------------------|------------------------------------|----------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| MoF <sub>6</sub> | 10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-3</sup> | Mo             | 150-200               | -70-+20                   | MoF <sub>5</sub>                    | -                                   |
| MoF <sub>6</sub> | (5-6)10 <sup>-1</sup>              | Mo             | 300-400               | 100-150                   | MoF <sub>4</sub>                    | -                                   |
| MoF <sub>6</sub> | (5-6)10 <sup>-1</sup>              | Mo             | 600                   | 200                       | MoF <sub>3</sub>                    | -                                   |
| MoF <sub>5</sub> | 10 <sup>-2</sup>                   | Mo             | 200-250               | 60-80                     | MoF <sub>4</sub>                    | -                                   |
| MoF <sub>5</sub> | 10 <sup>-1</sup>                   | Mo             | 500-600               | 150-160                   | MoF <sub>3</sub>                    | -                                   |
| WF <sub>6</sub>  | 10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-3</sup> | Mo             | 500-700               | -70--20                   | MoF <sub>5</sub> , WF <sub>5</sub>  | MoF <sub>6</sub>                    |
| WF <sub>6</sub>  | 10 <sup>-3</sup>                   | W              | 500-700               | -70--50                   | WF <sub>5</sub>                     | -                                   |
| WF <sub>6</sub>  | 10 <sup>-3</sup>                   | W              | 600-800               | 40-60                     | WF <sub>4</sub>                     | -                                   |
| WF <sub>6</sub>  | 10 <sup>-3</sup>                   | W              | 800-1200              | 250                       | W (покрытие)                        | -                                   |
| SF <sub>6</sub>  | (5-8)10 <sup>-1</sup>              | Mo             | 600-800               | 40-60                     | MoSF <sub>3</sub>                   | MoF <sub>6</sub>                    |
| SF <sub>6</sub>  | (2-4)10 <sup>-1</sup>              | W              | 500-700               | 60-70                     | WF <sub>4</sub>                     | WF <sub>6</sub>                     |
| SF <sub>6</sub>  | (2-4)10 <sup>-1</sup>              | W              | 500-700               | 30-40                     | WSF <sub>4</sub>                    | WF <sub>6</sub>                     |
| CF <sub>4</sub>  | (5-8)10 <sup>-1</sup>              | Mo             | 1200-1500             | 20-30                     | MoF <sub>5</sub>                    | C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub> *) |
| CF <sub>4</sub>  | (5-8)10 <sup>-1</sup>              | Mo             | 1200-1500             | 100-150                   | MoF <sub>4</sub> , MoF <sub>3</sub> | C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub> *) |
| CF <sub>4</sub>  | (5-8)10 <sup>-1</sup>              | W              | 1500                  | -                         | не взаимодей.                       | -                                   |
| NF <sub>3</sub>  | (2-4)10 <sup>-1</sup>              | Mo             | 350-400               | 20-50                     | MoF <sub>5</sub>                    | N <sub>2</sub> , MoF <sub>6</sub>   |
| NF <sub>3</sub>  | (2-4)10 <sup>-1</sup>              | Mo             | 350-400               | 100-150                   | MoF <sub>3</sub>                    | N <sub>2</sub> , MoF <sub>6</sub>   |
| NF <sub>3</sub>  | (2-4)10 <sup>-1</sup>              | W              | 400                   | -                         | -                                   | N <sub>2</sub> , WF <sub>6</sub>    |

\*) Образовывалась смесь фторидов углерода, идентификация которых газохроматографическим методом вызвала затруднения.



ветствует предполагаемому уравнению:  $5\text{MoF}_6 + \text{Mo} = 6\text{MoF}_5$  (I),  
и составляет  $4 \pm 1$ .

ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ НИЗШИХ ФТОРИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Методики экспериментов. Исследования свойств низших фторидов проводили методами термогравиметрического, дифференциально-термического (в кварцевых сосудах Степанова с помощью низкочастотного терморегистратора НТР-73) и тензиметрического анализов. Магнитные свойства этих соединений измеряли относительным методом Фарадея на электронных микровесах ЭМ-I-ЗМ<sup>ж</sup>). Процессы испарения и диспропорционирования низших фторидов изучали эффузионным методом Кнудсена (эффузионные ячейки: обычного типа, двойная однотемпературная и двойная двухтемпературная были изготовлены из меди или никеля; отношение площади испарения к площади эффузии 100+500) с масс-спектрометрическим анализом (масс-спектрометр МС 1301) продуктов реакций (масс-спектрометрические измерения были выполнены И.С.Готкисом, А.В.Гусаровым в ИВТ АН СССР; А.С.Алиханяном, И.П.Малкеровой в ИОНХ АН СССР). Кроме того, в работе использовали методы ИК (UR-20), КР (Раман-лазер спектрометр "Рамалог-4" фирмы "Спекс") и ЯГР <sup>182</sup>W спектроскопии. Для термогравиметрических исследований была сконструирована специальная вакуумная установка и кварцевые термовесы. Изменение массы образцов фиксировали по деформации кварцевой спирали с помощью катетометра КМ-6. Для регулировки темпера-

---

ж) Магнитные измерения были сделаны О.Г.Элерт и В.М.Новоторцевым в ИОНХ АН СССР.



туры в реакторе весов использовали программный регулятор ПРТ-1000м. В ряде случаев в термогравиметрических экспериментах был применен статический метод закалки равновесий в никелевой ампуле, снабженной игольчатым вентилем со съемной сальниковой частью. Эта методика позволяла исследовать реакции диспропорционирования летучих фторидов при повышенных температурах. Тензиметрические измерения проводили в комбинированной аппаратуре, состоящей из регистрирующей части - кварцевого серповидного (ложечного) нуль-манометра и никелевого контейнера, в котором находилось исследуемое вещество.

Учитывая сильную склонность низших фторидов молибдена и вольфрама к гидролизу, все операции по приготовлению образцов для исследований проводили под вакуумом или в специально сконструированном "су-ом" боксе в атмосфере аргона.

Химические свойства. Были изучены реакции низших фторидов молибдена и вольфрама с фтором, хлором, сухим кислородом, гидролиз и диспропорционирование этих соединений. Процессы окисления и гидролиза исследовали термогравиметрически с помощью кварцевых термовесов. Во избежание коррозии аппаратуры реакции с фтором изучали только при комнатной температуре. Также только при комнатной температуре исследовали все реакции с участием пентагторидов, обладавших заметной летучестью при невысоких (40+50°C) температурах. Температуры реакций окисления и их продукты приведены в табл.2. Идентификацию газообразных продуктов ( $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{ClF}$ ) проводили хроматографически, остальных веществ методами химического анализа. Оксифторид молибдена  $\text{MoOF}_3$ , кроме того, был охарактеризован ИК и КР спектрами, которые для этого соединения получены впервые.



Таблица 2.

Условия проведения и продукты реакций окисления  
 низших фторидов молибдена и вольфрама.

| Низ-<br>ший<br>фто-<br>рид | Газ-окислитель            |                            |                            |                                                      |                           |                            |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
|                            | F <sub>2</sub> (P=0,5атм) |                            | Cl <sub>2</sub> (P=0,5атм) |                                                      | O <sub>2</sub> (P=0,8атм) |                            |
|                            | Темпе-<br>ратура,<br>°C   | Продук-<br>ты ре-<br>акций | Темпе-<br>ратура,<br>°C    | Продук-<br>ты ре-<br>акций                           | Темпе-<br>ратура,<br>°C   | Продук-<br>ты ре-<br>акций |
| MoF <sub>5</sub>           | 20-30                     | MoF <sub>6</sub>           | 20-30                      | -                                                    | 20-30                     | -                          |
| MoF <sub>4</sub>           | 40-50                     | MoF <sub>6</sub>           | 90-100                     | Mo <sub>2</sub> F <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> ; ClF | 180-200                   | MoOF <sub>4</sub>          |
| MoF <sub>3</sub>           | 40-50                     | -                          | 140-150                    | MoF <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>                     | 200-220                   | MoOF <sub>3</sub>          |
| WF <sub>5</sub>            | 20-30                     | WF <sub>6</sub>            | 20-30                      | WF <sub>5</sub> Cl                                   | 20-30                     | -                          |
| WF <sub>4</sub>            | 20-40                     | WF <sub>6</sub>            | 60-70                      | WF <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>                      | 150-170                   | WOF <sub>4</sub>           |

Таким образом было установлено, что низшие фториды молибдена и вольфрама окисляются фтором (кроме MoF<sub>3</sub>), хлором и кислородом (кроме пентафторидов). Это дало возможность предложить новые методы получения MoOF<sub>3</sub>, MoF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, WF<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.

При термогравиметрических исследованиях реакций гидролиза сначала регистрировали изменение массы препарата в атмосфере паров воды при комнатной температуре (18 мм рт.ст.), затем проводили откачку реакционного объема до установления постоянной массы образца и повторяли эксперимент. На рис.2 показаны кривые, характеризующие гидролиз пентафторидов молибдена и вольфрама и диспропорционирование продуктов реакций при нагревании.



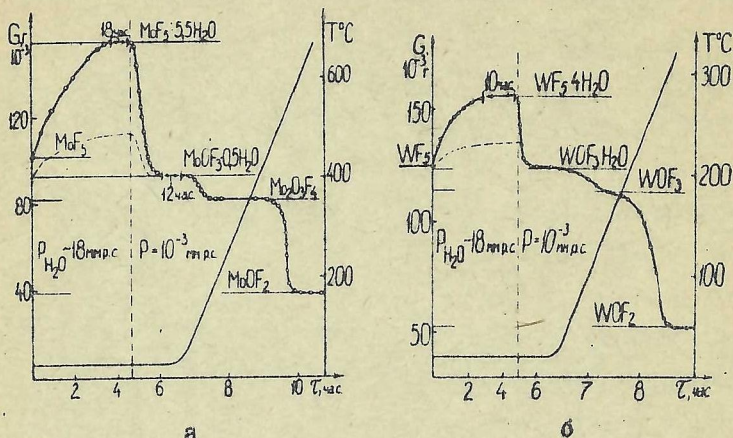
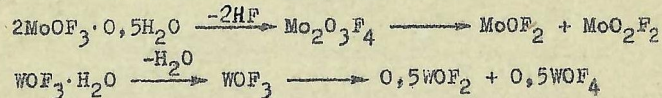


Рис. 2. Термогравиметрические кривые гидролиза пентафторидов (а - MoF<sub>5</sub>, б - WF<sub>5</sub>) и диспропорционирования продуктов реакций.

По рис. 2 видно, что на первом этапе процесс идет с образованием неустойчивых гидратов MF<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O (молекулы состава MoF<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O и WF<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O обнаружены также в паре над MoF<sub>5</sub> и WF<sub>5</sub> масс-спектрометрически), которые при отгачке переходят в MOF<sub>3</sub>·yH<sub>2</sub>O. Повторный гидролиз (показан пунктиром), скорее всего, связан только с адсорбцией воды. После повторной отгачки производили медленный нагрев. При этом диспропорционирование протекало по следующим схемам:

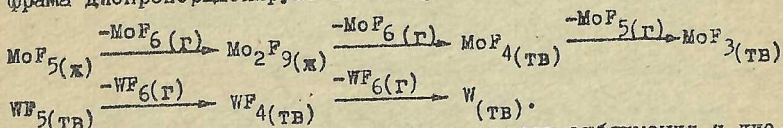


Для гидратов оксифторидов молибдена и вольфрама (идентифицированных кроме гравиметрии методами химического анализа) были получены ИК спектры, содержащие полосы поглощения, характерные для всех функциональных групп. Наличие

кристаллизационной воды в этих соединениях было подтверждено анализом на ЯМР релаксометре (Миниспек п-20 фирмы Брукер) на ядрах  $^1\text{H}$ .

Гидролиз тетрафторидов на первой стадии также сопровождался образованием гидратов  $\text{MF}_4 \cdot \text{xH}_2\text{O}$  которые при вакуумировании давали оксифториды  $\text{MOF}_2$ , устойчивые при нагревании в вакууме.

Диспропорционирование бинарных фторидов изучали методом ДТА и термогравиметрически с использованием никелевой ампулы. Ампулу с веществом термостатировали при различных температурах в течение нескольких часов. Время выдержки, достаточное для достижения условий равновесия, подбирали в предварительных экспериментах. После каждой выдержки ампулу резко охлаждали (вакалка равновесия) и отгоняли образовавшиеся в результате диспропорционирования газообразные или легколетучие продукты, которые анализировали. Так было изучено диспропорционирование пента- и тетрафторидов молибдена и вольфрама. Термограммы показаны на рис.3. В результате было установлено, что низшие фториды молибдена и вольфрама диспропорционируют по следующим схемам:



Для более детального изучения процессов сублимации и диспропорционирования  $\text{MoF}_5$  и  $\text{MoF}_3$  были проведены эффузионные эксперименты с масс-спектрометрическим анализом продуктов реакций. Масс-спектры насыщенного пара над пента- и трифторидом молибдена приведены в табл.3.



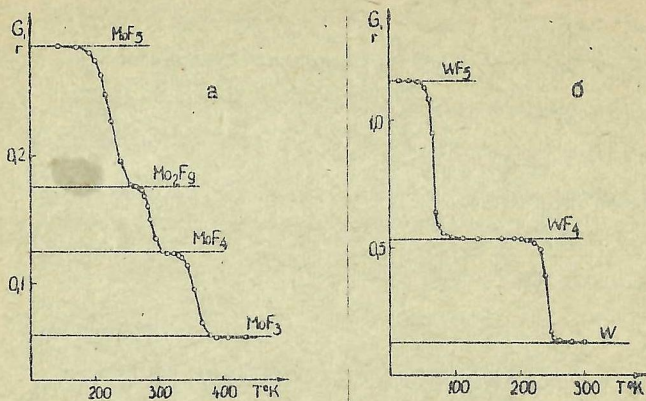


Рис. 3. Термогравитраммы диспропорционирования:  
 а - в ряду MoF<sub>5</sub> - MoF<sub>3</sub>; б - в ряду WF<sub>5</sub> - W.

Таблица 3.

Масс-спектры насыщенного пара над MoF<sub>5</sub>(ТВ) (T=296°K, U<sub>иониз.</sub>=60в) и MoF<sub>3</sub>(ТВ) (T=964°K, U<sub>иониз.</sub>=72в).

| ИОН<br>молекула  | Mo <sup>+</sup>                              | MoF <sup>+</sup>                             | MoF <sub>2</sub> <sup>+</sup>                | MoF <sub>3</sub> <sup>+</sup>                | MoF <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | MoF <sub>5</sub> <sup>+</sup>                |
|------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| MoF <sub>5</sub> | -                                            | -                                            | -                                            | 21                                           | 100                                          | 2                                            |
| MoF <sub>3</sub> | 11,5                                         | 11,5                                         | 12,0                                         | 50                                           | 35                                           | 2,85                                         |
| ИОН<br>молекула  | Mo <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup>  | Mo <sub>2</sub> F <sub>6</sub> <sup>+</sup>  | Mo <sub>2</sub> F <sub>8</sub> <sup>+</sup>  | Mo <sub>2</sub> F <sub>9</sub> <sup>+</sup>  | Mo <sub>2</sub> F <sub>10</sub> <sup>+</sup> | Mo <sub>3</sub> F <sub>13</sub> <sup>+</sup> |
| MoF <sub>5</sub> | -                                            | -                                            | 2,5                                          | 110                                          | 0,1                                          | 0,5                                          |
| MoF <sub>3</sub> | 7,6 · 10 <sup>-3</sup>                       | 8,2 · 10 <sup>-3</sup>                       | -                                            | 1,2 · 10 <sup>-2</sup>                       | -                                            | -                                            |
| ИОН<br>молекула  | Mo <sub>3</sub> F <sub>14</sub> <sup>+</sup> | Mo <sub>3</sub> F <sub>15</sub> <sup>+</sup> | Mo <sub>4</sub> F <sub>18</sub> <sup>+</sup> | Mo <sub>4</sub> F <sub>19</sub> <sup>+</sup> | Mo <sub>4</sub> F <sub>20</sub> <sup>+</sup> | Mo <sub>5</sub> F <sub>24</sub> <sup>+</sup> |
| MoF <sub>5</sub> | 17                                           | 6                                            | 0,01                                         | 0,4                                          | 0,07                                         | 0,04                                         |

Анализ масс-спектров пентафторида молибдена показал, что ионы  $\text{Mo}_3\text{F}_{15}^+$  и  $\text{Mo}_4\text{F}_{20}^+$  — молекулярные, остальные — осколочные. Для выявления молекул-предшественников этих ионов были проведены серии экспериментов в однотемпературной двойной эффузионной ячейке, в результате которых было установлено, что все ионы образованы за счет ионизации молекул тримера и в меньшей степени тетрамера. Вклады компонентов пара в интенсивности различных ионов масс-спектра приведены в табл.4.

Таблица 4.

Вклады компонентов пара в интенсивности ионов масс-спектра.

| Ион                                   | $\text{MoF}_4^+$ |   | $\text{MoF}_5^+$ |   | $\text{Mo}_2\text{F}_{10}^+$ |   | $\text{Mo}_2\text{F}_9^+$ |   | $\text{Mo}_3\text{F}_{15}^+$ |   | $\text{Mo}_3\text{F}_{14}^+$ |    | $\text{Mo}_4\text{F}_{20}^+$ |   | $\text{Mo}_4\text{F}_{19}^+$ |    |
|---------------------------------------|------------------|---|------------------|---|------------------------------|---|---------------------------|---|------------------------------|---|------------------------------|----|------------------------------|---|------------------------------|----|
| Молекула-предшественник <sup>ж)</sup> | 3                | 4 | 3                | 4 | 3                            | 4 | 3                         | 4 | 3                            | 4 | 3                            | 4  | 4                            | 5 | 4                            | 5  |
| Вклад, %                              | 97               | 3 | 95               | 5 | 92                           | 8 | 94                        | 6 | 100                          | 0 | 47                           | 53 | 100                          | 0 | 59                           | 41 |

ж) Цифры 3, 4, 5 означают тример, тетрамер и пентамер соответственно.

Таким образом было установлено, что насыщенный пар над пентафторидом молибдена содержит молекулы вплоть до пентамера, причем основным компонентом является тример. Кроме того, в экспериментах с двойной двухтемпературной эффузионной ячейкой было определено, что при перегревах пара над пентафторидом молибдена до 150-180°C сильно изменялось соотношение интенсивностей в пентамерной, тетрамерной и, в меньшей степени, в тримерной группах ионов. На рис.4 показаны интенсивности



ионов в пентамерной и тетрамерной группах при различных температурах верхнего отсека эффузионной ячейки.

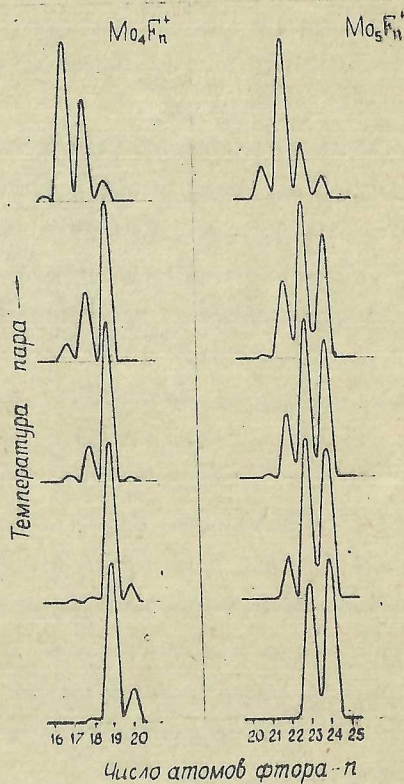
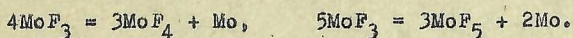


Рис. 4. Влияние степени перегрева пара на относительные интенсивности ионов в пентамерной и тетрамерной группах.

Анализ этих данных показал, что давление тетрамерных и пентамерных молекул при таких перегревах ничтожно, и, следовательно, источником указанных ионов в рассматриваемых условиях могут быть лишь молекулы с дефицитом (по отношению к

MoF<sub>5</sub>) фтора - "смешанные" ассоциаты типа xMoF<sub>5</sub>·yMoF<sub>4</sub>. Образование таких ассоциатов, видимо, и является причиной отклонения механизма образования пентафторида молибдена от предполагаемой схемы (I) на стр. 8, и указывает на ступенчатый характер диспропорционирования MoF<sub>5</sub>.

Анализ масс-спектра насыщенного пара над трифторидом молибдена показал, что пар, в основном, состоит из молекул MoF<sub>3</sub>, MoF<sub>4</sub>, MoF<sub>5</sub> и небольших количеств Mo<sub>2</sub>F<sub>6</sub> и Mo<sub>2</sub>F<sub>10</sub>. Наличие в паре пента- и тетрафторида молибдена указывает на то, что MoF<sub>3</sub> диспропорционирует. Для выяснения механизма этого процесса снимали изотерму полного испарения навески трифторида молибдена. В ходе эксперимента интенсивности всех ионных токов оставались постоянными вплоть до полного выгорания навески. Остаток представлял собой металлический молибден. Постоянство интенсивностей ионных токов говорит, с одной стороны, о том, что в конденсированной фазе не происходит взаимодействия металлического молибдена с MoF<sub>3</sub>, а с другой, что активность трифторида не меняется и остается равной единице в период всего времени эксперимента. Учитывая вышесказанное, можно представить диспропорционирование трифторида молибдена следующими схемами:



Термодинамические свойства. На основании экспериментальных данных, полученных в результате термогравиметрических, диффузионных и тензиметрических исследований, были рассчитаны некоторые термодинамические характеристики процессов сублимации, диспропорционирования и образования низших фторидов молибдена и вольфрама.



Таблица 5.

Термодинамические характеристики низших  
фторидов молибдена и вольфрама.

| №<br>п.п. | Реакция                                                                                    | $\Delta H_{298}^{\circ}$ ,<br>ккал/моль |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1.        | $3\text{MoF}_5(\text{ТВ}) = \text{Mo}_3\text{F}_{15}(\text{Г})$                            | $22,1 \pm 1,2$                          |
| 2.        | $4\text{MoF}_5(\text{ТВ}) = \text{Mo}_4\text{F}_{20}(\text{Г})$                            | $23,9 \pm 2,0$                          |
| 3.        | $4\text{MoF}_4(\text{ТВ}) = 2\text{MoF}_3(\text{ТВ}) + \text{Mo}_2\text{F}_{10}(\text{Г})$ | $31,1 \pm 2,5$                          |
| 4.        | $\text{Mo} + 2\text{F}_2 = \text{MoF}_4(\text{ТВ})$                                        | $-276,1 \pm 3,7$                        |
| 5.        | $\text{MoF}_3(\text{ТВ}) = \text{MoF}_3(\text{Г})$                                         | $75,1 \pm 3,0$                          |
| 6.        | $4/3\text{MoF}_3(\text{ТВ}) = 1/3\text{Mo} + \text{MoF}_4(\text{Г})$                       | $62,9 \pm 0,9$                          |
| 7.        | $5/3\text{MoF}_3(\text{ТВ}) = 2/3\text{Mo} + \text{MoF}_5(\text{Г})$                       | $65,3 \pm 0,9$                          |
| 8.        | $2\text{MoF}_4(\text{Г}) = \text{MoF}_3(\text{Г}) + \text{MoF}_5(\text{Г})$                | $14,6 \pm 3,1$                          |
| 9.        | $\text{Mo} + 3/2\text{F}_2 = \text{MoF}_3(\text{ТВ})$                                      | $-217,6 \pm 4,7$                        |
| 10.       | $\text{Mo} + 3/2\text{F}_2 = \text{MoF}_3(\text{Г})$                                       | $-142,5 \pm 5,9$                        |
| 11.       | $2\text{WF}_5(\text{ТВ}) = \text{WF}_4(\text{ТВ}) + \text{WF}_6(\text{Г})$                 | $12,8 \pm 1,2$                          |
| 12.       | $3/2\text{WF}_4(\text{ТВ}) = 1/2\text{W} + \text{WF}_6(\text{Г})$                          | $32,1 \pm 2,0$                          |
| 13.       | $\text{W} + 5/2\text{F}_2 = \text{WF}_5(\text{ТВ})$                                        | $-359,9 \pm 1,7$                        |
| 14.       | $\text{W} + 2\text{F}_2 = \text{WF}_4(\text{ТВ})$                                          | $-295,7 \pm 2,0$                        |

Теплоты реакции. 1, 2, 5-10 были рассчитаны по результатам диффузионных экспериментов. На основании данных по абсолютным давлениям фторидов молибдена и величин теплот реакций 5, 6 и 7 были получены уравнения зависимости давлений компонентов насыщенного пара от температуры (для интервала 850-970°K):

$$\lg P_{\text{MoF}_3} (\text{мм рт.ст.}) = - \frac{15700 \pm 330}{T} + 13,39 \pm 0,20$$

$$\lg P_{\text{MoF}_4} \text{ (мм рт.ст.)} = - \frac{13050 \pm 110}{T} + 12,70 \pm 0,05$$

$$\lg P_{\text{MoF}_5} \text{ (мм рт.ст.)} = - \frac{13400 \pm 110}{T} + 11,88 \pm 0,10$$

Условия равновесия реакции I2 были изучены тензOMETрически с использованием кварцевого нуль-манометра. В результате для интервала 483–535°K было получено уравнение:

$$\lg P_{\text{WF}_6} \text{ (мм рт.ст.)} = - \frac{6464}{T} + 14,10$$

и рассчитаны  $\Delta H^{\circ}_{(I2)} = 29,6 \pm 1,0$  ккал/моль и  $\Delta S^{\circ}_{(I2)} = 51,3 \pm 2,0$  в.е. Реакции I и II изучали термогравиметрически методом закалки равновесий в никелевой ампуле. Как уже отмечалось, для выбора временного интервала, обеспечивающего достижение в системах равновесия, проводили предварительные эксперименты. Подбирали такой временной интервал, увеличение которого не приводило к изменению убыли массы образцов за счет отгонки газообразных продуктов ( $\text{WF}_6$  или  $\text{MoF}_5$ ). Давление в исследуемых температурных интервалах (298°K  $\text{WF}_6$  и 614–628°K  $\text{MoF}_5$ ) определяли расчетным путем. При расчетах давления пентафторида молибдена учитывали степень его полимеризации.\*)

Таким образом, были получены достаточно подробные термодинамические характеристики низших фторидов молибдена и вольфрама, большая часть которых ранее в литературе описана не была.

---

\*) Для расчетов, выполняемых по закону Гесса по III закону термодинамики, а также для экстраполяции теплот реакций к стандартным условиям были использованы значения энтальпий, энтропий и теплоемкостей из JANAF Thermochemical Tables. Sec. Ed., Dow. Chem. Comp., Midland, Michigan, 1971 и из справочника "Основные свойства неорганических фторидов" под ред. Н.П.Галкина, М., Атомиздат, 1976.



Структурные исследования. Структурные параметры кристаллических пентафторидов и трифторида молибдена установлены и описаны в литературе. Для идентификации строения твердых тетрафторидов, оксиди- и окситрифторидов молибдена и вольфрама, а также  $\text{MoSF}_3$  были проведены измерения магнитной восприимчивости (все эти соединения парамагнитны) и привлечены данные по ИК, в некоторых случаях КР, а для тетрафторида вольфрама и ЯГР спектров. Анализ экспериментальных данных по изучению магнитных свойств показал, что во всех случаях имеет место отклонение от закона Кюри-Вейсса. Магнитная восприимчивость всех исследованных соединений в значительной степени зависит от температуры, а величины магнитных моментов существенно ниже чисто спиновых значений для электронных конфигураций  $d^1$  ( $\text{MoSF}_3$ ,  $\text{MoOF}_3$ ,  $\text{MoOF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{WOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и  $d^2$  ( $\text{MoF}_4$ ;  $\text{MoOF}_2$ ,  $\text{WF}_4$  и  $\text{WOF}_2$ ). Причиной этих отклонений может быть наличие сильного антиферромагнитного взаимодействия между атомами металла, которое в свою очередь является следствием полимерного строения молекул этих соединений. Для выяснения структуры этих веществ в приближении модели Гайзенберга-Дирака-Ван-Флека (ГДВФ) был выполнен теоретический расчет кривых  $\mu_{\text{эфф.}} = f(T^\circ\text{K})$  в предположении димерного и тетрамерного строения, а также для бесконечных цепей. Зависимости эффективных магнитных моментов от температуры для некоторых соединений показаны на рис.5. Во всех случаях лучшим приближением к экспериментальным данным по  $\mu_{\text{эфф.}} = f(T^\circ\text{K})$  являются теоретические кривые, полученные для бесконечных цепей (сплошные кривые на рис.5). Для  $\text{MoSF}_3$ ,  $\text{MoOF}_2$  и  $\text{WOF}_2$  димерная модель является хотя и худшим, но вполне удовлетворительным приближением (показано пунктиром). Однако для

достижения такого соответствия в расчеты по димерной программе требовалось вносить значительные (~8-13%) поправки на мономерные примеси.

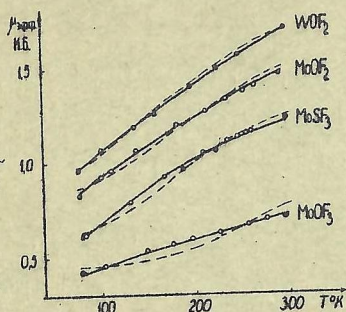


Рис. 5. Зависимости эффективных магнитных моментов от температуры.

В результате анализа ИК и КР спектров, полученных в данной работе, было сделано надежное отнесение колебательных частот. Для MoSF<sub>3</sub> и MoOF<sub>3</sub> частоты в ИК и КР спектрах совпадают, что указывает на низкосимметричное строение этих соединений (центр инверсии отсутствует). В спектрах WO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, MoOF<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O и MoOF<sub>3</sub> наблюдаются полосы, характерные для частот преимущественно валентных колебаний M=O, а в спектрах MoSF<sub>3</sub> - для M=S. Полосы, соответствующие частотам колебаний кислородных или серных мостиков, не обнаружены. В спектрах всех исследованных соединений содержатся полосы, характерные для частот колебаний M-F и M-F-M (широкие интенсивные подосы в области 480-560 см<sup>-1</sup>). На основании этого было заключено, что полимерные структуры рассмотренных соединений образованы с помощью фтор-мостиковых связей.



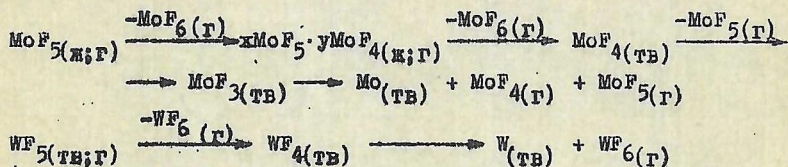
## ВЫВОДЫ

1. Исследованы взаимные превращения в переменновалентных рядах низших фторидов молибдена и вольфрама, впервые установлены условия их последовательного диспропорционирования до металла, изучено термическое поведение, состав насыщенного пара, химические и физико-химические свойства. Синтезированы известные низшие фториды молибдена и вольфрама и ряд новых соединений (в том числе тиофторид молибдена  $\text{MoSF}_3$ ). Предложены структурные модели и выявлены некоторые закономерности строения твердых и паробразных низших фторидов, тио- и оксифторидов молибдена и вольфрама. На основании полученных в работе термодинамических констант, выявленных особенностей строения и химических свойств показаны различия координирующей способности молибдена и вольфрама в зависимости от степени их окисления и лигандного окружения.

2. Предложен универсальный метод синтеза фторидов металлов в низших степенях окисления, основанный на восстановлении высших фторидов (например,  $\text{WF}_6$  или  $\text{MoF}_6$ ) или на фторировании металлов газообразными фторидами, такими как  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{BF}_3$  или  $\text{NF}_3$  в вакуумных многозонных реакторах с нитями накаливания из этих металлов (например, из молибдена или вольфрама). Найденны оптимальные условия получения и разделения легкогидролизующихся препаратов  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{MoF}_4$ ,  $\text{MoF}_3$ ,  $\text{MoSF}_3$ ,  $\text{WF}_5$ ,  $\text{WF}_4$  и  $\text{WSF}_4$ . С помощью весового и газохроматографического методов, а также метода меченых атомов с масс-спектрометрическим анализом изотопных соотношений показана роль реакций диспропорционирования и химических транспортных реакций в окислительно-восстановительных процессах синтеза низших фторидов молибдена и вольфрама.



3. Изучены процессы сублимации и диспропорционирования  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{MoF}_4$ ,  $\text{MoF}_3$ ,  $\text{WF}_4$  и составы пара над ними. В перегретом паре над пентафторидом молибдена наряду с полимерными частицами  $(\text{MoF}_5)_n$ , где  $n=3-5$  найдены молекулы типа  $x\text{MoF}_5 \cdot y\text{MoF}_4$ , указывающие на ступенчатый характер диспропорционирования  $\text{MoF}_5$ . В паре над  $\text{MoF}_4$  обнаружены  $\text{MoF}_5$  и  $\text{Mo}_2\text{F}_{10}$ , над  $\text{MoF}_3$  -  $\text{MoF}_4$ ,  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{Mo}_2\text{F}_6$  и  $\text{Mo}_2\text{F}_{10}$ , над  $\text{WF}_4$  - только  $\text{WF}_6$ . Установлено, что последовательное диспропорционирование низших фторидов протекает по схемам:



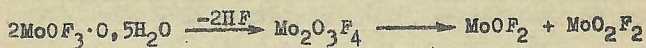
Существование в паре над фторидами молибдена мономерных молекул  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{MoF}_4$  и  $\text{MoF}_3$ , димеров  $\text{Mo}_2\text{F}_{10}$ ,  $\text{Mo}_2\text{F}_6$  и ассоциатов  $x\text{MoF}_5 \cdot y\text{MoF}_4$  указывает на наличие у молибдена склонности к понижению координационного числа с уменьшением степени его окисления. У фторидов вольфрама такая закономерность не обнаружена и во всех случаях к.ч. металла равно шести.

4. Исследованы реакции низших фторидов молибдена и вольфрама с фтором, хлором и кислородом. Взаимодействие  $\text{WF}_5$  и  $\text{WF}_4$  с хлором приводит к образованию  $\text{WF}_5\text{Cl}$  и  $\text{WF}_4\text{Cl}_2$  соответственно, а окисление  $\text{MoF}_4$  и  $\text{WF}_4$  кислородом - оксофторидов  $\text{MoF}_2$ . Реакции трифторида молибдена с хлором и кислородом дают соответственно  $\text{MoF}_3\text{Cl}_2$  и  $\text{MoOF}_3$ , а тетрафторида молибдена с хлором -  $\text{Mo}_2\text{F}_6\text{Cl}_3$ . Реакции хлорирования низших фторидов молибдена и вольфрама могут быть предложены в качестве нового метода получения смешанных галогенидов этих металлов.

5. Показано, что гидролиз пента- и тетрафторидов молибде-



на и вольфрама проходит по следующей схеме. На первом этапе образуются гидраты, которые разлагаются в вакууме, давая  $\text{MoF}_{n-2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=5, 4$ , а  $x=0,5-1,0$ , причем производные тетрафторидов при нагревании теряют остаток воды, приводя к  $\text{MoF}_2$ , а производные пентафторидов диспропорционируют:



6. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические константы сублимации, диспропорционирования и образования низших фторидов молибдена и вольфрама. Впервые определены энтальпии образования твердых  $\text{MoF}_4$ ,  $\text{MoF}_3$  и  $\text{WF}_4$  (равные  $-276,1$ ,  $-217,6$  и  $-295,7$  ккал/моль соответственно) и теплоты ряда газовых и гетерогенных реакций, которые могут быть использованы для технологических расчетов процессов фторирования и транспортных реакций.

7. По данным ИК, КР и ЯГР спектров и результатам исследований магнитных свойств установлено, что соединения  $\text{MoOF}_3$ ,  $\text{MoO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{MoOF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoF}_4$ ,  $\text{MoOF}_2$ ,  $\text{WOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WF}_4$  и  $\text{WOF}_2$  имеют полимерную структуру. Модели строения этих соединений представляют собой бесконечные цепи или сетки координационных многогранников, связанных между собой мостиковыми атомами фтора.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. В.С.Первов, В.Д.Буцкий, Л.И.Клеев. Исследование некоторых свойств тетрафторида вольфрама. Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов,

Душанбе, 1975, с.18.

2. Н.С.Николаев, В.С.Первов, В.Д.Буцкий, Л.И.Клиев.  
Способ получения тетрафторида вольфрама. Авт.свид.№517565  
от 20.02.76 г.

3. В.Д.Буцкий, В.С.Первов. Синтез и некоторые свойства  
тетрафторида вольфрама. Ж.неорган.химии, 1977, XXII, №1,  
14-17.

4. В.Д.Буцкий, В.С.Первов, В.Г.Севастьянов. Диспропорцио-  
нирование тетрафторида вольфрама. Ж.неорган.химии, 1977,  
XXII, №5, 1416-1418.

5. В.Д.Буцкий, В.С.Первов, И.С.Готкис, А.В.Гусаров, Л.Г.  
Подзолко. Получение и свойства низших фторидов молибдена и  
вольфрама. Тезисы докл. III Всесоюзного совещания по химии и  
технологии молибдена и вольфрама, Орджоникидзе, 1977, с.85.

6. И.С.Готкис, А.В.Гусаров, В.С.Первов, В.Д.Буцкий. Масс-  
спектрометрическое исследование термодинамики испарения и  
механизма образования пентафторида молибдена. Коорд.химия,  
1978, 4, №5, 720-724.

7. А.С.Алиханян, А.В.Стеблевский, И.П.Малжерова, В.С.Пер-  
вов, В.Д.Буцкий, В.И.Горгораки. Масс-спектрометрическое ис-  
следование сублимации трифторида молибдена. Ж.неорган.химии,  
1978, XXIII, №6, 1477-1482.

8. А.С.Алиханян, В.С.Первов, И.П.Малжерова, В.Д.Буцкий,  
В.И.Горгораки. Теплота образования трифторида молибдена.  
Ж.неорган.химии, 1978, XXIII, №6, 1483-1485.

9. В.С.Первов, В.Д.Буцкий, Л.Г.Подзолко. Получение низших  
фторидов молибдена в реакторе с нитями накаливания. Ж.неор-  
ган.химии, 1978, XXIII, №6, 1486-1491.



Ю. В.С.Первов, В.Д.Буцкий, В.М.Новоторцев. Новые фториды молибдена (У). Тезисы докл.У Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Днепропетровск, 1978, с.226.