

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ПЕРВОВ

Владислав Серафимович

ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ И ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В
ПЕРЕМЕННОВАЛЕНТНЫХ РЯДАХ ГАЛОГЕНИДОВ
МЕТАЛЛОВ

02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в Отделе редких элементов Ордена Ленина
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
АН СССР.

Официальные оппоненты:

член-корреспондент АН СССР Ипполитов Е.Г.
доктор химических наук, профессор Рамбиди Н.Г.
доктор химических наук, профессор Чаркин О.П.

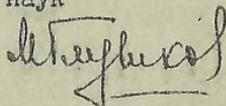
Ведущее предприятие: Химический факультет Московского
государственного университета

Защита состоится " 2 " июня 1981 г. в
II час. на заседании Специализированного Совета Д. 002.37.01
при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
АН СССР по адресу: 117071 Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химичес-
кой литературы АН СССР.

Автореферат разослан " 28 " апреля 1981 г.

Ученый секретарь Специализированного Совета,
кандидат химических наук



М.А. Глушкова

Актуальность темы. Простые галогениды переходных металлов широко используются в химической технологии и технике. В ряде основных технологических процессов получения и переработки металлов применяются окислительно-восстановительные реакции (восстановления газообразных фторидов водородом, металлотермического или электрохимического восстановления хлоридов, термического разложения йодидов, газового фторирования некоторых соединений), в которых существенную роль играет образование галогенидов металлов в низших степенях окисления.

Химия низших галогенидов начала активно развиваться лишь 20-30 лет назад, и поэтому сведения об их свойствах, как правило, ограничены. Вместе с тем результаты, полученные при исследовании этих соединений, уже привели к заметному развитию представлений о природе химической связи (особенно, связи металл-металл), о процессах полимеризации и диспропорционирования, открыли новые возможности применения газотранспортных реакций (например, в "галогеновых" лампах накаливания).

С другой стороны, эти результаты открывают новые возможности изучения химических особенностей многовалентных элементов. Они создают основу для установления закономерностей в изменениях некоторых основных свойств (энергий связи, окислительно-восстановительных и структурных характеристик) их соединений в переменновалентных рядах. Сравнение свойств молекул типа MX_K , где X - один и тот же одновалентный лиганд, а K - последовательно проходит все возможные значения по ряду ($K = 1, 2, 3$ и т.д.) позволяет описать главные особенности эволюции центрального атома M при его переходе из нейтрального состояния в состояние "атома в молекуле".

Направление, рассматривающее изменения валентных состояний атомов в переменновалентных рядах до настоящего времени

развивалось в рамках теоретических представлений. Таким образом были сделаны выводы о тенденциях и изменениям энергий связей и молекулярных структур в рядах MX_K для большинства элементов Периодической системы. Однако, теоретические подходы пока остаются неэффективными при описании многовалентных переходных металлов.

В связи с этим в ИОНХ АН СССР как продолжение цикла фундаментальных исследований в области химии неорганических фторидов, проводимых под руководством академика И.В. Тананаева, чл.-корр. АН СССР Ю.А. Буслаева и проф. Н.С. Николаева, были начаты работы, предполагающие развитие химии фторидов переходных металлов в переменновалентных рядах, обобщение и систематизацию на этой основе свойств других галогенидов.

Цель работы. Главная цель заключалась в установлении, на примере простых галогенидов, общих закономерностей, отражающих изменения основных химических свойств и термодинамической стабильности соединений многовалентных переходных металлов типа MX_K в переменновалентных рядах. Исходя из предположения о том, что энергии связей в молекулах фторидов ($X \equiv F$) в наибольшей степени (по сравнению с рядами молекул MX_K с другими лигандами) определяются изменениями валентных состояний центрального атома, т.е. свойствами элемента M , в работе обоснован и развит экспериментальный подход к решению этой проблемы.

С целью достижения необходимого уровня обобщений при его реализации поставлена задача исследования химических, термодинамических и структурных свойств фторидов металлов VI группы в различных степенях окисления. Предполагалось получить новые данные, важные для химии и технологии этих металлов, установить корреляции свойств молекул в переменновалентных ря-

дах, раскрыть причины различий при переходе атомов вольфрама, молибдена и хрома из нейтрального состояния в состояние "атома в молекуле". При обсуждении результатов предполагалось использовать имеющиеся в литературе сведения, полученные в рамках теоретических моделей валентного состояния, а также известные химические и термодинамические свойства других галогенидов металлов.

С целью получения максимально достоверных экспериментальных результатов в работе применены и развиты некоторые новые физико-химические методы исследования фторидов.

Научная новизна работы. В рамках концепции валентных состояний найдены фундаментальные закономерности изменений энергий последовательного разрыва связей (ЭПРС) в соединениях многовалентных переходных элементов, раскрыты возможности определения по термодинамическим константам вкладов ионных и ковалентных структур, эффектов экстрастабилизации несвязывающих уровней центрального атома, его координационных характеристик, показаны энергетические особенности фторидов металлов и их химические следствия.

Предложенный в работе экспериментальный подход реализован при изучении химических, термодинамических и структурных свойств низших фторидов металлов VI группы, где установлены схемы реакций диспропорционирования, гидролиза, оксолиза и тиолиза, склонность к полимеризации в паре и структурные особенности в твердом состоянии, определены значения ЭПРС, выявлена корреляция этих свойств в переменновалентных рядах и показаны различия валентных состояний атомов вольфрама, молибдена и хрома. Разработаны способы получения фторидов металлов VI группы в низших степенях окисления, синтезированы новые соединения.

Развиты новые методы в термодинамике и аналитической химии неорганических фторидов, созданы новые приборы. Для изучения реакций образования фторидов металлов применен метод фторной калориметрии.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что свойства фторидов переходных металлов отражают закономерности изменений валентных состояний атомов соответствующих элементов в переменновалентных рядах. Их изучение в этой взаимосвязи является новым и перспективным направлением неорганической химии, связанным с решением важных теоретических и прикладных задач.

Практическая ценность работы. Положения диссертации могут быть использованы для предсказания химических свойств галогенидов переходных металлов, для теоретических оценок значений энергий связи и теплот образования молекул. Экспериментальные результаты работы позволяют обосновать применение низших фторидов вольфрама, молибдена и хрома в химических газотранспортных процессах получения чистых металлов. Способы синтеза низших фторидов (авт. свид. № 517565), некоторых смешанных галогенидов, оксо- и тиофторидов вольфрама и молибдена могут быть применены в практике научных исследований, в том числе фторидов и их производных других многовалентных металлов. В работе развиты новые экспериментальные методы, созданы новые приборы. Совместно с СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР разработан и внедрен не имеющий аналогов газовый хроматограф для анализа агрессивных и легкогидролизующихся веществ ХГ 2302, показаны возможности его применения.

Выполнены разработки, расширяющие возможности метода фторной калориметрии: предложены способы очистки и анализа исходного фтора, способ анализа газовых смесей, образующихся в бом-

бе после сожжения исследуемых веществ, разработаны оптимальные методики сожжения во фторе некоторых металлов, специальные ("фторные") калориметрические бомбы.

Важнейшие результаты теоретической и экспериментальной частей работы включены в курс лекций, прочитанных автором на Всесоюзной школе по теоретической неорганической химии в 1977 г., вошли в монографию "Фторная калориметрия" (Изд. "Наука", 1978 г.), использованы в справочниках "Термические константы веществ" (Изд. АН СССР).

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 55 работ в центральных научных изданиях (Доклады АН СССР, Журн. неорганич. химии, Коорд. химия, Журн. аналитич. химии) и тезисах конференций, получено 2 авторских свидетельства. Материалы диссертации докладывались на Всесоюзных симпозиумах по химии неорганических фторидов (Одесса, 1972 г.; Душанбе, 1975 г.; Днепропетровск, 1978 г.), на Всесоюзных конференциях по калориметрии (Москва, 1971 г.; Тбилиси, 1973 г.; Черногловка, 1977 г.; Иваново, 1979 г.), на международных конференциях по калориметрии и химической термодинамике (Орона, США, 1971 г.; Монпелье, Франция, 1975 г.), на Всесоюзных совещаниях по химии и технологии вольфрама и молибдена (Орджоникидзе, 1977 г.; Ташкент, 1980 г.), на интернациональных микросимпозиумах по химии неорганических фторидов (Москва, 1977 и 1979 г.), а также на ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР (1971-1979 г.).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, двух частей, объединяющих экспериментальные результаты и их обсуждение, выводов и приложения.

В первой части содержится постановка задачи исследований, сравнительный обзор известных свойств фторидов металлов VI

группы, составленный по принципу переменновалентных рядов, шесть глав с изложением экспериментальных данных и методических разработок, заключение и список литературы. Она включает описание синтеза препаратов низших фторидов, их идентификации, развитых в работе методов исследования. В разделах, посвященных экспериментальным результатам, особое внимание уделено свойствам, характеризующим переменновалентные ряды, — реакциям взаимных превращений, некоторым реакциям замещения, термодинамическим и структурным свойствам. Одновременно изучены условия выделения чистых металлов при диспропорционировании низших фторидов, идентифицированы новые соединения.

Во второй части полученный экспериментальный материал использован для определения характеристик валентных состояний атомов переходных металлов в переменновалентных рядах молекул типа MX_k . Хотя основные выводы установлены на примере фторидов металлов VI группы, приведены доказательства, позволяющие считать определенные в работе закономерности общими для всех галогенидов переходных металлов. В ней содержится введение, обзор литературы, описывающий существующие теоретические концепции валентных состояний "атома в молекуле", три главы, заключение и список литературы.

В Приложении приведены данные, дополняющие экспериментальную часть работы. Здесь содержатся результаты исследований по определению теплот образования фторидов металлов, выполненных методом фторной калориметрии, кратко описаны разработки газохроматографических методик анализа смесей летучих фторидов с помощью специализированного газового хроматографа УГ 2302, приведены некоторые сведения о его характеристиках.

Объекты исследования. Рассмотрение закономерностей в изменении свойств галогенидов переходных металлов проводилось

на основании экспериментальных данных, полученных при целенаправленном исследовании фторидов металлов VI группы. При выборе объектов исследования учитывались такие факторы как возможность сравнения металлов в подгруппе, ее положение в Периодической системе, диапазон степеней окисления, уровень информации о свойствах низших фторидов и их практическая значимость в существующих технологических процессах.

НИЗШИЕ ФТОРИДЫ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ

Синтез. Предложенные в работе способы синтеза низших фторидов вольфрама и молибдена имеют существенные различия от известных ранее. Показано, что универсальным способом получения этих соединений является восстановление некоторых газообразных фторидов (гексафторидов вольфрама, молибдена и серы, тетрафторида углерода, трифторида азота) на поверхности металлических нитей накаливания из вольфрама или молибдена в многозонных вакуумных реакторах. В этом случае особенности аппаратуры дают возможность осуществлять в широких пределах регулировку температуры нитей, менять расположение и температуру зоны охлаждения, давление в реакторе, и тем самым предотвращать протекание побочных реакций, разделять продукты по мере их образования. Таким образом были получены препараты MoF_5 , MoF_4 , MoF_3 , WF_5 и WF_4 . При использовании в качестве исходного реагента гексафторида серы были синтезированы тиофториды вольфрама и молибдена — WSF_4 и MoSF_3 . Оптимальные условия синтеза приведены в табл. I. Отмечен сложный характер взаимодействий в неравновесных процессах синтеза низших фторидов вольфрама и молибдена методом "нагретых нитей". Они могут включать побочные реакции образующихся соединений (диспропорционирование, дальнейшее восстановление, образование молекул,

Таблица I

Оптимальные условия синтеза низших фторидов и гексафторидов вольфрама и молибдена

Исходный фторид	Давление (атм.)	Нить накаливания	Температура нити, °С	Температура осежд., °С	Твердые продукты	Газообразные продукты
I	2	3	4	5	6	7
MoF ₆	10 ⁻² + 10 ⁻³	Mo	150-200	-70 + -20	MoF ₅	-
MoF ₆	(5+6) · 10 ⁻¹	Mo	300-400	150-200	MoF ₄	-
MoF ₆	(5+6) · 10 ⁻¹	Mo	600	200	MoF ₃	-
MoF ₅	~ 10 ⁻²	Mo	200-250	60-80	MoF ₄	-
MoF ₅	~ 10 ⁻¹	Mo	500-600	150-160	MoF ₃	-
MoF ₆ , WF ₆	10 ⁻² - 10 ⁻³	W, Mo	500-700	-70 + -20	MoF ₅ , WF ₅	WF ₆ , MoF ₆
WF ₆	~ 10 ⁻³	W	500-700	-60 + -78	WF ₅	-
WF ₆	~ 10 ⁻³	W	600-800	40-60	WF ₄	-
WF ₆	~ 10 ⁻³	W	800-1200	250	W (покрытие)	WF ₆
SF ₆	(5+8) · 10 ⁻¹	Mo	600-800	40-60	MoSF ₃	MoF ₆
SF ₆	(2+4) · 10 ⁻¹	W	500-700	60-70	WF ₄	WF ₆
SF ₆	(2+4) · 10 ⁻¹	W	500-700	30-40	WSF ₄	WF ₆
CF ₄	(5+8) · 10 ⁻¹	Mo	1200-1500	20-30	MoF ₅	Смесь фторидов углерода (CnF _{2n+2})

Таблица I (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7
CF ₄	(5+8)·10 ⁻¹	Mo	1200-1500	100-150	MoF ₄ , MoF ₃	смесь CnF _{2n+2}
CF ₄	(5+8)·10 ⁻¹	W	до 1500	-	не взаимод.	-
NF ₃	(2+4)·10 ⁻¹	Mo	350-400	20-50	MoF ₅	N ₂ , MoF ₆
NF ₃	(2+4)·10 ⁻¹	Mo	350-400	100-150	MoF ₃	"
NF ₃	(2+4)·10 ⁻¹	W	400	20-40	-	N ₂ , WF ₆
BF ₃	~ 8·10 ⁻¹	Mo	до 1500	-	не взаимод.	-
BF ₃	~ 8·10 ⁻¹	W	до 1500	-	"	-

содержащих два или более атома металла в различных степенях окисления). Так, методом меченых атомов с масс-спектрометрическим анализом изотопных соотношений было показано, что процесс восстановления гексафторида молибдена металлическим молибденом до MoF_5 , вероятно, сопровождается образованием промежуточных соединений с соотношением $4 < \text{Mo:F} < 5$. В то же время весовым методом установлено отсутствие аналогичных соединений при синтезе низших фторидов вольфрама. При восстановлении гексафторида вольфрама в определенных условиях наблюдался химический транспорт вольфрама с нитей накаливания на охлаждаемый экран (см. табл. I), и образование металлических покрытий.

Для получения чистых препаратов низших фторидов вольфрама и молибдена использовали многократную вакуумную переконденсацию. Синтез низших фторидов хрома проводили известными способами. Идентификацию препаратов проводили методами химического и рентгенофазового*) анализа, ИК спектроскопии и газовой хроматографии (газохроматографические методики описаны ниже).

Экспериментальные методы. При выполнении экспериментальной части работы были развиты некоторые физико-химические методы исследования фторидов. Поскольку методические разработки в области газовой хроматографии фторидов и фторной калориметрии могут иметь значение, выходящее за рамки рассматриваемой темы,

*) Индивидуальность некоторых соединений (тетрафторида вольфрама, тиофторидов вольфрама и молибдена) не удалось подтвердить рентгеновскими методами (из-за рентгеноаморфности и отсутствия данных для сравнения). Однако, дополнительной идентификацией указанных и некоторых других полученных в работе соединений являлись результаты их последующих исследований (методами масс-спектрометрии, термогравиметрии и т.д.).

в диссертации они описаны более подробно. Некоторые результаты, дополняющие этот материал, помещены в Приложение.

Газовая хроматография агрессивных и легкогидролизующихся веществ. Для идентификации продуктов реакций при синтезе и изучения химических свойств низших фторидов, а также для определения газовых смесей с фтором, образующихся в бомбе при термохимических исследованиях методом фторной калориметрии, развит метод газовой хроматографии агрессивных и легкогидролизующихся веществ. Совместно с СКБ аналитического приборостроения АН в рамках плана особо важных опытно-конструкторских работ АН СССР был создан и внедрен в практику научных исследований не имеющий аналогов (в СССР и за рубежом) специализированный серийный прибор — газовый хроматограф ХГ 2302. Его отличают вакуумный ввод проб, специальные системы детектирования, наличие глубокой очистки и контроля за чистотой газа-носителя, применение особых материалов, возможность термостатирования колонок при низких температурах и ряд других особенностей. С помощью этого прибора были разработаны методики анализа конкретных газовых смесей, содержащих фтор и некоторые летучие фториды. Для них предварительно подбирали оптимальные условия разделения (в газо-жидкостном или газо-адсорбционном вариантах) с использованием в качестве наполнителей хроматографических колонок специально приготовленного фторопласта-4, фторированных масел, адсорбентов зарубежных фирм. Примеры разработок методик анализа смесей фторидов даны в Приложениях.

Фторная калориметрия. Основная разновидность фторной калориметрии — метод сжигания веществ во фторе в калориметрической бомбе является наиболее перспективным при термохимических исследованиях простых фторидов и некоторых других соеди-

нений. Его развитие (начавшееся в начале 60-х годов в Аргон-ской национальной лаборатории США и Институте Фулмера в Англии) за короткий срок привело к созданию новой области экспериментальной термохимии. В 1967 году аналогичные работы были начаты также и в нашей стране. В результате активного сотрудничества двух институтов АН СССР — Института высоких температур и Института общей и неорганической химии — были успешно решены некоторые методические проблемы и выполнены первые отечественные исследования с использованием метода фторной калориметрии. В диссертации изложены результаты части этих работ, относящиеся к определениям теплот сгорания во фторе металлов. В главе "Экспериментальные методы" описаны основные особенности фторной калориметрии, предусматривающие необходимость очистки и анализа исходного фтора, разработки специальной аппаратуры, тщательного выбора оптимальных условий сжигания исследуемых веществ в бомбе, анализа газообразных продуктов сжиганий. Показано, что эти особенности связаны с высокой реакционной способностью фтора, примесей в нем и образующихся фторидов. Необходимость избежать или количественно учесть степень протекания побочных реакций в калориметрической бомбе значительно усложняет термохимические исследования реакций с фтором. Относительная трудоемкость и сложность аналитических методик, необходимость специальной нестандартной аппаратуры являются причиной того, что метод фторной калориметрии сейчас развит и используется лишь в нескольких лабораториях мира.

В работе описана усовершенствованная методика и аппаратура для определения примесей в исходном фторе, основанная на известном способе поглощения фтора ртутью. В представленном варианте обоснована точность определения примесей кислорода и азота (не более $\pm 0,05\%$ объема). Предложен простой способ

очистки фтора, заключающийся в вымораживании большинства постоянных примесей (кроме кислорода и азота) в проточных никелевых конденсаторах при регламентированных перепадах давления, и показано, что достигаемый при этом уровень чистоты исходного фтора, как правило, соответствует требованиям фторной калориметрии.

Описаны различные установки и приборы, разработанные специально для калориметрических работ с фтором. Значительно усовершенствована наиболее трудоемкая часть аналитических операций — определение состава газообразных продуктов сжигания веществ. Предложен и осуществлен прямой газохроматографический анализ газовых смесей с избыточным фтором, образующихся в бомбе после калориметрических экспериментов. Для этого применены специальные методики, разработанные с помощью ХГ 2302.

Результаты исследований теплот сгорания во фторе некоторых металлов описаны в Приложении.

Другие методы. В экспериментальной работе применялись также методы химического, рентгенофазового, дифференциально-термического и термогравиметрического анализа, ИК и КР спектроскопии, тензиметрия, масс-спектрометрии, ЭПР, ЯМР и ЯГР спектроскопии, измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости. Во всех случаях разрабатывались методики отбора проб, загрузки и перегрузки препаратов в вакууме или в атмосфере очищенного аргона.

Реакции взаимных превращений. Составы пара над индивидуальными соединениями

Склонность к окислительно-восстановительным реакциям взаимных превращений является наиболее характерным свойством низших галогенидов металлов. В работе определены условия протека-

ния и механизмы таких реакций с участием низших фторидов вольфрама, молибдена и хрома.

На рис. I показаны термогравиметрические кривые последовательного диспропорционирования в рядах WF_5-W и MoF_5-MoF_3 , полученные методами закалки равновесий, термогравиметрии и дифференциально-термического анализа.

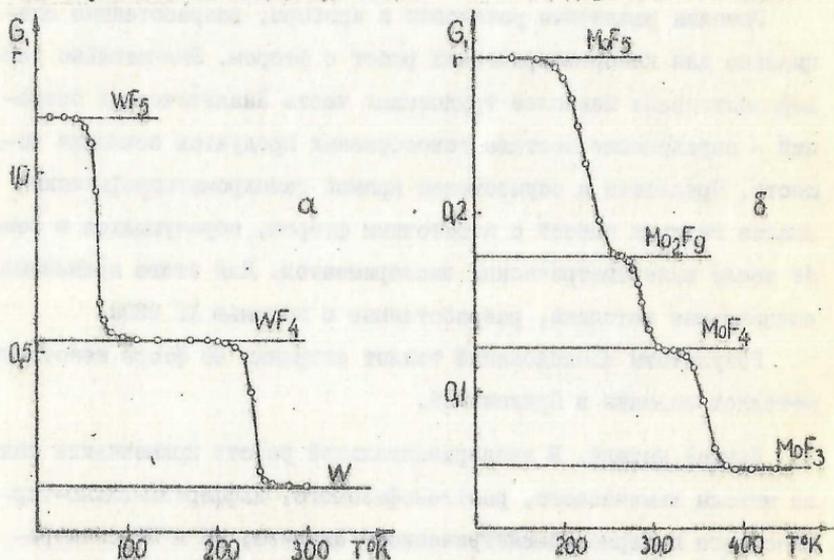
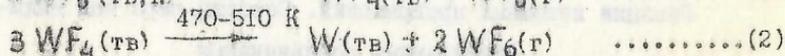
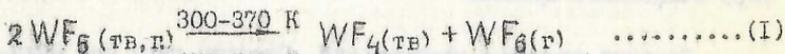


Рис. I. Термогравиметрические кривые последовательного диспропорционирования а) в ряду WF_5-W , б) в ряду MoF_5-MoF_3 .

Соответствующие им схемы реакций в переменновалентном ряду фторидов вольфрама:



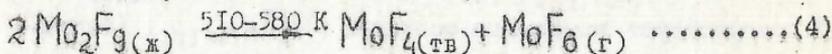
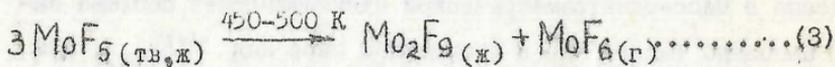
указывают на то, что единственным газообразным продуктом диспропорционирования WF_5 в интервале 300-510 К является гексафторид вольфрама, а в твердой фазе образуются рентгеноаморфный тетрафторид вольфрама и металлический вольфрам. Изучена

зависимость реакций (1) и (2) от соотношений компонентов (WF_5/WF_4 или WF_4/W) и внешнего давления гексафторида вольфрама (P_{WF_6}), и доказано отсутствие промежуточных соединений в системах WF_5-WF_4 и WF_4-W . Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической идентификацией состава пара^{*)} показано также, что в насыщенном паре над $WF_5(к.)$ при 300 К присутствуют полимерные молекулы $(WF_5)_n(г.)$ (вплоть до тетрамера), причем преобладающей является доля тримеров $W_3F_{15}(г.)$. При увеличении температуры концентрация частиц $(WF_5)_n(г.)$ падает и в паровой фазе около 370 К остается только мономерный гексафторид вольфрама. Пар над $WF_4(тв.)$ состоит только из гексафторида вольфрама. Металлический вольфрам, образующийся в результате последовательного диспропорционирования, не содержит следов фтора (в пределах чувствительности химического анализа).

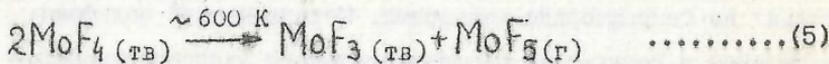
Установлено, что последовательность взаимных превращений в переменновалентном ряду фторидов молибдена гораздо сложнее. Отмечено существование в конденсированной фазе промежуточного соединения Mo_2F_9 (выделено в виде вязкой жидкости, не затвердевающей даже при азотных температурах). В эффузионных экспериментах (проведенных в двойной двухтемпературной ячейке) установлено, что при перегреве пара над $MoF_5(к.ж.)$ в нем появляются молекулы типа $x MoF_5 \cdot y MoF_4(г.)$ ($x+y = 4$ или 5), свидетельствующие об образовании промежуточных соединений, содержащих атомы молибдена в разных степенях окисления, также и в паробразном состоянии. По аналогии с пентафторидом вольфрама насыщенный пар над $MoF_5(к.ж.)$ при 300 К состоит из полимеров

^{*)} Масс-спектрометрические измерения проведены И.С. Готкисом и А.В. Гусаровым в ИВТ АН СССР и А.С. Алиханяном и И.П. Малковой в ИОНХ АН СССР.

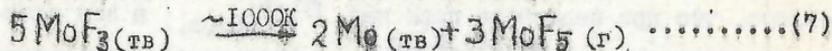
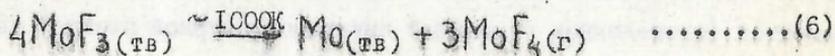
$(\text{MoF}_5)_n$ (г.) (вплоть до пентамеров), причем так же как и в случае WF_5 преобладает доля тримерных молекул. Таким образом, процессы диспропорционирования MoF_5 можно (условно) описать схемами (3) и (4):



При температурах порядка 600 К тетрафторид молибдена диспропорционирует с образованием $\text{MoF}_3(\text{к.})$. При этом в насыщенном паре присутствуют частицы $\text{MoF}_5(\text{г.})$ (а также, вероятно, молекулы типа $\text{MoF}_3 \text{ MoF}_4$):



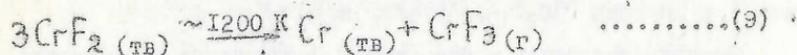
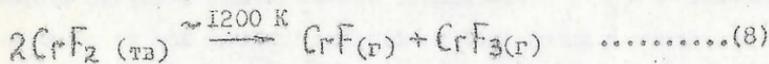
Высокотемпературные реакции диспропорционирования трифторидов молибдена и хрома исследованы масс-спектрометрическими методами. Установлено, что насыщенный пар над $\text{MoF}_3(\text{к.})$ вблизи 1000 К состоит, в основном, из мономерных молекул MoF_3 , MoF_4 , MoF_5 , а также димеров Mo_2F_6 и Mo_2F_{10} . Таким образом, наряду с конгруэнтным испарением трифторида молибдена идут реакции его диспропорционирования (6) и (7):



Единственным продуктом в конденсированной фазе является металлический молибден, не содержащий (так же как и в случае вольфрама) следов фтора.

В отличие от имеющихся в литературе данных оказалось, что трифторид хрома при ~ 1200 К испаряется конгруэнтно. В то же время насыщенный пар над дифторидом хрома (при тех же температурах) состоит из молекул CrF_2 , CrF_3 , CrF , а также Cr_2F_4 . По этим данным сделан вывод, что наряду с испарением

имеет место диспропорционирование CrF_2 по схемам (8) и (9):



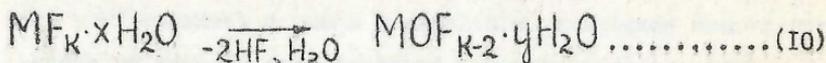
Установлено, что схема (9) предпочтительна в том случае, когда металлический хром выводится из реакции (его активность меньше единицы).

Схемы реакций взаимных превращений (диспропорционирования) в переменновалентных рядах фторидов вольфрама, молибдена и хрома позволили выявить достаточно детальные различия в их термическом поведении, обосновать новые возможности применения фторидов при химическом транспорте в низкотемпературных процессах получения металлических вольфрама и молибдена. Наряду с результатами исследования полимер-мономерных равновесий в паре схемы последовательного диспропорционирования были также использованы для установления отличий в координационной способности атомов вольфрама, молибдена и хрома в изолированных (парообразных) молекулах простых фторидов. Как следует из приведенных данных, координационное число вольфрама в переменновалентном ряду молекул фторидов не изменяется и во всех случаях равно шести. Во фторидах молибдена оно может падать до трех (в $\text{MoF}_3 (\text{г.})$), а во фторидах хрома — до единицы. С другой стороны, идентификация составов насыщенного пара над индивидуальными низшими фторидами позволила сделать вывод о том, что для этих соединений характерны полимерные структуры. Так, предпочтительное существование в паре над пентафторидами вольфрама и молибдена три-, тетра- и (в случае MoF_5) пентамерных молекул при практическом отсутствии димеров означает, что циклические структуры с одиночными $\text{M}-\text{F}-\text{M}$ мостиками энергетически более выгодны, чем димеры, которые должны иметь двойные (на-

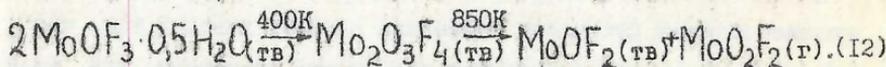
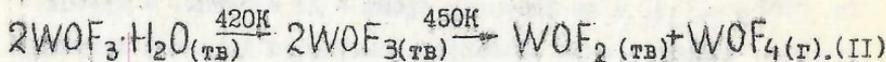
пращенные) $M \begin{matrix} \diagup F \\ \diagdown F \end{matrix} M$ —мостиковые связи. Однако в случае фторидов молибдена и хрома двойные фторные мостики все же реализуются (в димерах Mo_2F_{10} , Mo_2F_6 и Cr_2F_4).

Реакции гидролиза и окисления. Структурные особенности.

Реакции гидролиза и окисления. Способность к замещению фтора на кислород при гидролизе является важной характеристикой фторидов металлов. В приложениях к низшим фторидам вольфрама и молибдена эти свойства ранее не исследовались. В работе показано, что на первой стадии гидролиза пента- и тетрафторидов вольфрама и молибдена образуются гидраты соответствующих низших фторидов (ранее в литературе не описаны). Гидраты $MF_K \cdot xH_2O$ ($x = 4$ или 5) относительно неустойчивы (хотя способны к конгруэнтному испарению, — молекулы $MF_5 \cdot H_2O$ обнаружены нами в паре над WF_5 и MoF_5 при 300 К масс-спектрометрически) и разлагаются по схеме (I0):

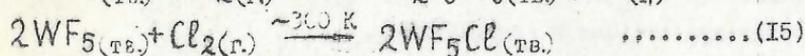
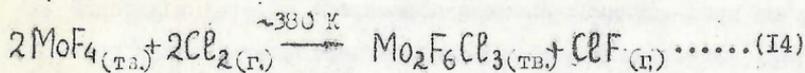


В качестве продуктов (I0) впервые идентифицированы гидраты оксофторидов $WOF_3 \cdot H_2O$ и $MoOF_3 \cdot 0,5H_2O$. Изучено их термическое поведение. Установлено, что они диспропорционируют при нагревании по схемам (II) и (I2):



Исследовано поведение низших фторидов вольфрама и молибдена во фторе, хлоре, сухом кислороде. Эти результаты позволили получить новые данные для сравнения их химических свойств, предложить ряд новых способов синтеза оксо- и хлорзамещенных фторидов:





На основании данных о температурной устойчивости полученных соединений и их номенклатуры сделан вывод, что при образовании хлор-, оксо- и тиозамещенных фторидов у молибдена (в отличие от вольфрама) наблюдается тенденция к стабилизации низших степеней окисления. Так, синтезируемый в работе WOF_3 диспропорционирует вблизи 450 К, а MoOF_3 - при значительно более высокой температуре (~ 900 К), в сходных условиях (см. табл. I) образуются WSF_4 и MoSF_3 , существуют стабильные хлорфториды молибдена (V) (см. схемы (I3) и (I4)).

Структурные исследования. Получены данные о строении синтезированных в работе соединений в твердом состоянии. Вследствие рентгеноаморфности большинства из них (за исключением тиофторидов вольфрама и молибдена, для которых удалось получить рентгенометрические характеристики) применялись методы изучения магнитных свойств, колебательных (ИК и КР) спектров, ЯМР ^{19}F и ЯПР ^{182}W спектров.

По результатам измерений статической магнитной восприимчивости установлено, что все соединения с электронной конфигурацией центрального атома d^1 (MoOF_3 , MoSF_3 , $\text{MoOF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{WOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и d^2 (MoF_4 , WF_4 , MoOF_2 , WOF_2) парамагнитны, причем их магнитные моменты существенно зависят от температуры. Интерпретация магнитных свойств этих соединений проведена в рамках модели Гейзенберга-Дикара-Ван-Флека в приближениях димерного, тетрамерного и полимерного строения (расчеты проведены Ю.В. Ракитиным). В результате анализа обменных параметров, экспериментальных и теоретических зависимостей $M_{\text{эфф}}$ от температуры показано, что во всех случаях наилучшим струк-

турным приближением является полимерная модель, в которой антиферромагнитное взаимодействие осуществляется через одинарные фтор-мостиковые связи (сверхобмен).

Для всех низших фторидов, а также оксо- и тифторидов вольфрама и молибдена были получены колебательные (ИК и КР) спектры. У всех соединений проявляются интенсивные полосы, характерные для связей $M-F_{(конц.)}$ и $M-F_{(мостик.)}$. Спектры WSF_4 и $MoSF_3$ содержат полосы, характерные для частот валентных колебаний связей $M=S$, а спектры $MoOF_3$, $MoOF_3 \cdot 0,5H_2O$ и $WOF_3 \cdot H_2O$ — для колебаний $M=O$. Колебания, отвечающие мостиковым $M-O-M$ и $M-S-M$ связям, не обнаружены. При сравнении обменных и спектральных параметров предложены модели строения изученных соединений, представляющие собой цепи или сетки координационных полиэдров, связанных между собой относительно жесткими одинарными фторными мостиками. Например, установлено, что наиболее вероятным структурным мотивом рентгеноаморфных тетрафторидов вольфрама и молибдена является двумерная сетка полиэдров симметрии D_{4h} , где каждый атом металла связан с четырьмя соседями через мостиковые атомы фтора. Этот вывод был подтвержден результатами исследования спектра ЯГР ^{182}W тетрафторида вольфрама[§]). Сделаны аналогичные предположения относительно строения других соединений. Одновременно рассмотрены некоторые зависимости в их свойствах. Так, показано, что прочность связей $M-F_{(конц.)}$ в ряду $MoF_5 - MoOF_3 - MoOF_3 \cdot 0,5H_2O - MoSF_3$ понижается. Об этом свидетельствуют смещение частот ($M-F_{(конц.)}$) в длинноволновую область, уменьшение обменных параметров, результаты сравнения склонности этих соединений к гидролизу и диспропорционирова-

[§]) Исследования проведены совместно с Б.Э. Дзевичким и Н.Н. Савватеевым (ИМЕТ АН СССР).

нию. Установлено также, что в тетрафторидах связь вольфрам-мостиковый фтор является более ковалентной, чем у молибдена.

Термодинамические свойства

В работе получены значения теплот образования твердых и парообразных фторидов вольфрама, молибдена и хрома. При их определениях использованы экспериментальные результаты, полученные при исследовании условий равновесий реакций взаимных превращений в переменновалентных рядах. Применялись методы закалки равновесий, тензиметрический и диффузионный (с масс-спектрометрической идентификацией составов пара). При расчетах равновесий использовались также результаты определения теплот реакций фторирования методом фторной калориметрии. Значения теплот газовых и гетерогенных реакций с участием низших фторидов металлов VI группы приведены в табл. 2. Обсуждена достоверность полученных констант. По их значениям (с использованием также и литературных данных) в работе рассчитаны энергии последовательного разрыва связей во фторидах вольфрама, молибдена и хрома (приведены на рис. 2).

По результатам исследований химических, термодинамических и структурных свойств низших фторидов металлов VI группы, систематизированным по признаку переменновалентных рядов, установлены корреляции, связывающие изменения термодинамической устойчивости молекул с координационной способностью центрального атома, способностью к реакциям взаимных превращений и к реакциям замещения; сравнительную стабильность степеней окисления металлов во фторидах (а также оксо-, тио- и хлорпроизводных) и их положение в подгруппе. Обсуждение и обобщение полученных корреляций проведено во второй части работы на основе концепции валентных состояний "атома в молекуле".

Теплоты газовых и гетерогенных реакций

№	Реакция	ΔH°_{298} , ккал/моль	Метод
I.	$3WF_5 (ТВ) = W_3F_{15} (Г.)$	$22,2 \pm 0,8$	Эффузион.
2.	$2WF_5 (ТВ) = WF_4 (ТВ) + WF_6 (Г.)$	$12,8 \pm 1,2$	Закалка равн.
3.	$\frac{3}{2}WF_4 (ТВ) = \frac{1}{2}W (ТВ) + WF_6 (Г.)$	$29,6 \pm 1,0$	Тензиметрич.
4.	$W (ТВ) + 2F_2 (Г.) = WF_4 (ТВ)$	$-295,7 \pm 2,0$	"
5.	$W (ТВ) + \frac{5}{2}F_2 (Г.) = WF_5 (ТВ)$	$-359,9 \pm 1,7$	Закалка равн.
6.	$W (ТВ) + 2F_2 (Г.) = WF_4 (Г.)$	-237 ± 5	Итерац. расчет
7.	$3MoF_5 (ТВ) = Mo_3F_{15} (Г.)$	$22,1 \pm 1,2$	Эффузион.
8.	$4MoF_5 (ТВ) = Mo_4F_{20} (Г.)$	$23,9 \pm 2,0$	"
9.	$Mo (ТВ) + 2F_2 (Г.) = MoF_4 (ТВ)$	$-276,1 \pm 3,7$	Закалка равн.
10.	$\frac{4}{3}MoF_3 (ТВ) = \frac{1}{3}Mo (ТВ) + MoF_4 (Г.)$	$62,9 \pm 0,9$	Эффузион.
11.	$\frac{5}{3}MoF_3 (ТВ) = \frac{2}{3}Mo (ТВ) + MoF_5 (Г.)$	$65,3 \pm 0,9$	"
12.	$MoF_3 (ТВ) = MoF_3 (Г.)$	$75,1 \pm 3,0$	"
13.	$MoF_5 (Г.) + MoF_3 (Г.) = 2MoF_4 (Г.)$	$-14,6 \pm 3,1$	"
14.	$Mo (ТВ) + \frac{3}{2}F_2 (Г.) = MoF_3 (ТВ)$	$-217,6 \pm 4,7$	"
15.	$Mo (ТВ) + \frac{3}{2}F_2 (Г.) = MoF_3 (Г.)$	$-142,5 \pm 5,9$	"
16.	$CrF_3 (ТВ) = CrF_3 (Г.)$	$81,0 \pm 3,5$	"
17.	$CrF_2 (ТВ) = CrF_2 (Г.)$	$82,0 \pm 3,5$	"
18.	$Cr_2F_4 (Г.) = 2CrF_2 (Г.)$	$61,4 \pm 1,2$	"
19.	$Cr (ТВ) + \frac{1}{2}F_2 (Г.) = CrF (Г.)$	$-98,0 \pm 5,0$	"

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГАЛОГЕНИДАХ

При обсуждении закономерностей в изменениях энергий последовательного разрыва связей (ЭПРС), корреляций ЭПРС с химическими и структурными свойствами простых галогенидов переходных

металлов (типа MX_K) в переменновалентных рядах ($K=1, 2, 3, \dots$ и т.д.) была применена и развита концепция энергий валентного состояния (ВС) атома в молекуле. Отмечены недостатки теоретических подходов к определению конкретных значений энергий ВС. Существующие квантовохимические модели ВС (Ван-Флека-Мoffита-Чаркина) ограничены рассмотрением ковалентных структур (в методе локализованных пар), не учитывают изменения эффективных зарядов, заселенности атомных орбиталей и относительного положения валентных уровней центрального атома M при его переходе из центрального состояния в состояние "атома в молекуле", не учитывают специфику лигандов X . Вследствие этого расчетные методы определения энергий ВС атома M ($E_{V(M)}$) дают результаты, которые в качественном отношении соответствуют экспериментальным результатам (ЭПРС и структурам изолированных MX_K) только в тех случаях, если центральный атом M является элементом начальных (II-IV) групп периодической системы. При описании многовалентных переходных M они не работают.

Определение изменений энергий валентных состояний атомов в переменновалентных рядах галогенидов

Обоснование и выбор объектов. В общем случае энергии атомизации молекулы MX_K ($D_{ат}^{\circ}(MX_K)$) связаны с $E_{V(M)}$ соотношением (17):

$$D_{ат}^{\circ}(MX_K) \sim \sum_{i=1}^K E(M-X_i) - [E_{V(M)}]_0^K + \sum_{i=1}^K E_{V(X_i)} - \sum_{i \neq j} E(X_i-X_j). \quad (17)$$

Здесь: $\sum E(M-X_i)$ - сумма "полных" энергий связей (отвечающим двухцентровым взаимодействиям $M-X_i$),

$\sum E(X_i-X_j)$ - энергии несвязывающих взаимодействий между лигандами в молекуле,

$E_{V(M)}$ и $E_{V(X)}$ - энергии валентных состояний атомов M и X

в молекуле MX_K .

Как следует из (17), определение $E_{V(M)}$ по значениям $D_{\text{ат.}}^{\circ}(\text{MX}_K)$ возможно, если: 1) $E(M-X_i)$ и $E_V(X)$ не зависят от K (числа лигандов, координационного числа M), т.е. постоянны для данного переменновалентного ряда MX_K , и 2) вклады энергий несвязывающих взаимодействий $\sum E(X_i-X_j)$ настолько малы, что ими можно пренебречь. Тогда парциальные изменения $E_{V(M)}(\Delta E_{V(M)}^{(l)})$ будут примерно соответствовать разности между l -той и $(l-1)$ -ой ЭПРС, т.е.:

$$\Delta E_{V(M)}^{(l)} \sim \Delta_i = D_i^{\circ} - D_{i-1}^{\circ} \dots \dots \dots (18),$$

а суммарные изменения $E_{V(M)}$ в ряду MX_K :

$$\Delta E_{V(M)} \sim \Delta_n = D_n^{\circ} - D_1^{\circ} \dots \dots \dots (19)$$

(n - максимальное значение K для данного ряда).

При анализе данных квантовохимических расчетов, экспериментальных значений ЭПРС в простых галогенидах (в зависимости от K , размеров лигандов X в рядах $F-\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$), координационных характеристик центральных атомов в газообразных MX_K в работе показано, что для оценки относительных изменений энергий валентных состояний атомов M по экспериментальным значениям ЭПРС более всего подходят переменновалентные ряды простых фторидов (при $X \cong F$, как правило, справедливы соотношения (18) и (19)). Вместе с тем "экспериментальные" значения $E_{V(M)}$ позволяют (в отличие от "теоретических") рассматривать зависимости от вкладов ионных структур (они для фторидов максимальны вследствие максимальной электроотрицательности лигандов). Таким образом, экспериментальный подход в принципе может рассчитывать на получение результатов, дополняющих выводы квантовохимических моделей ВС. Как отмечалось, задача установления закономерностей в изменениях $E_{V(M)}$ в переменнова-

лентных рядах MX_K особенно актуальна для галогенидов многовалентных переходных элементов. Для ее решения (на примере металлов VI группы) привлечены данные, полученные в экспериментальной части работы, а также сведения, известные из литературы.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных. Особенности экспериментальных ЭПС в галогенидах металлов. На рис. 2 приведены значения ЭПС для фторидов вольфрама, молибдена и хрома, определенные по результатам настоящей работы (с учетом литературных данных).

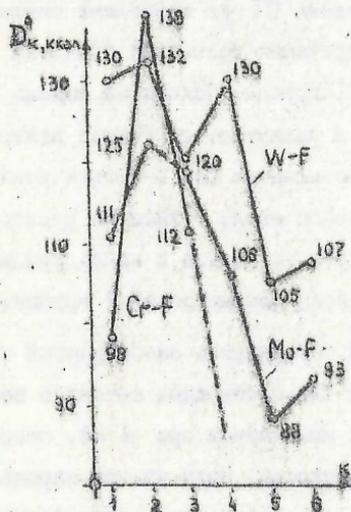


Рис. 2. ЭПС во фторидах металлов VI группы.

Как следует из рис. 2 (а также других известных значений экспериментальных ЭПС в галогенидах переходных металлов) изменения энергий связей в зависимости от K , как правило, имеют

сложный, немонотонный характер. Немонотонность ЭПРС резче выражена у фторидов, меньше - у хлоридов, еще меньше - у бромидов и иодидов. Особенности экспериментальных ЭПРС во фторидах d -переходных металлов У-VI группы могут быть охарактеризованы: 1) наличием максимумов при $K = 2$ (вызванных наименьшими затратами $E_V(M)$ при присоединении второго лиганда); 2) наличием минимума при $K = n - I$ (n - номер группы); 3) различиями в усредненных изменениях ЭПРС при последовательном присоединении лигандов, Δn , см. (19). В работе показано, что эти особенности ЭПРС во фторидах являются общей закономерностью. Вместе с тем отмечено, что результаты теоретических определений $E_V(M)$ для d -переходных M не позволяют описать свойства ЭПРС. Трудности интерпретации расчетных значений $E_V(M)$ видны на примере металлов VI группы. Исходя из модели Ван-Флека-Моффита-Чаркина переход в валентное состояние нейтральных атомов молибдена и хрома достигается без энергетических затрат, а для вольфрама требуется всего около 9 ккал на распаривание закрытой $6s^2$ -оболочки и промотирование к конфигурации $5d^5 6s$. Аналогичная картина наблюдается для металлов V группы.

Влияние ионности связей. Обсуждение особенностей экспериментальных ЭПРС во фторидах d -переходных металлов позволило сделать вывод, что причиной максимумов при $K = 2$, скорее всего, является наложение двух процессов. Один из них определяется монотонным увеличением $E_V(M)$ при возрастании эффективного заряда $M (z_{\text{эфф.}}^*(M))$ с ростом числа электроотрицательных лигандов, другой - конфигурационными изменениями нейтрального атома M , требующими наибольших затрат энергии при присоединении первого лиганда ($E_V(M)|_0^1 > E_V(M)|_1^2$ и т.д.).

На основании расчетов $z_{\text{эфф.}}^*(M)$ в переменновалентных рядах фторидов металлов VI группы, оценок ионности связей по По-

лингу, сравнений с результатами экспериментальной части работы сделано заключение, что причиной различий в усредненных изменениях ЭПРС фторидов (при отсутствии вкладов несвязывающих взаимодействий между лигандами, см. (19)) является различие ионных вкладов в энергии валентного состояния центрального атома ($E_{V(M)}^{\text{ион.}}$). По ЭПРС на рис. 2 видно, что вклад $E_{V(M)}^{\text{ион.}}$ увеличивается в ряду вольфрам-молибден-хром (сверху вниз по подгруппе).

Влияние экстрастабилизации. Установлено, что немонотонные (скачкообразные) изменения ЭПРС после максимума и образование минимумов при $K = n - 1$ также определяются изменениями $E_{V(M)}^{\text{ион.}}$. Величина $E_{V(M)}$ в галогенидах d -переходных M должна включать в себя энергии дестабилизации (E_0) и экстрастабилизации (δ) несвязывающих d -электронов M полем лигандов MX_K . Исходя из этого предположения в работе проведено сравнение экспериментальных Δ_i и значений $E_0 - \delta$, рассчитанных для набора наиболее вероятных симметрий молекул MX_K переменновалентного ряда и обнаружена их симбатность. Одновременно показано, что причиной минимумов ЭПРС являются наибольшие (в ряду K) значения энергий дестабилизации (E_0). Определяющее влияние эффектов кристаллического поля на немонотонные изменения $E_{V(M)}^{\text{ион.}}$ в переменновалентных рядах галогенидов d -переходных металлов иллюстрировано при сравнении ЭПРС фторидов d и f -элементов (система $U-F$).

Так как в существующих теоретических моделях ВС в качестве валентных состояний атома рассматриваются только термы валентных конфигураций сферических ионов, а изменения энергий этих термов под влиянием кристаллического поля не учитываются, вывод о необходимости учета эффектов экстрастабилизации можно считать дополнением к этим моделям. Следует отметить, что точ-

ный учет эффектов кристаллического поля, чаще всего, затруднителен из-за отсутствия полной информации о структурах всех молекул переменновалентного ряда. (Как было показано на примере низших фторидов металлов VI группы, экспериментальные определения их молекулярных структур иногда невозможны из-за влияния процессов диспропорционирования и полимеризации при парообразовании). Поэтому предсказуемы лишь наиболее вероятные изменения. Кроме того, для точной количественной оценки $E_0 - \delta$ следует также учитывать стабилизацию несвязывающих уровней M при dd и ds смешивании в поле лигандов. В работе предложен вариант оценки стабилизации ds -смешиванием с использованием модели углового перекрытия (для случаев слабой ковалентности).

Таким образом, обсуждение полученных в работе экспериментальных данных позволило установить некоторые закономерности в изменениях энергий валентных состояний переходных металлов в переменновалентных рядах галогенидов.

Выявлены недостатки экспериментального подхода к определению $E_V(M)$. На примерах низших фторидов урана (литературные данные) показано, что при заметных $E_V(M)$ ^{ион.} возможны нарушения принятого нами допущения об аддитивности связей $M-F_i$. (Ранее нами предполагалось, что энергии $E(M-X_i)$ не зависят от K , т.е. постоянны в данном переменновалентном ряду). В таких случаях экспериментальные значения $E_V(M)$ следует считать качественной (но не количественной) характеристикой. Тем не менее она отражает сравнительные особенности перехода атомов M к валентным состояниям в галогенидах, связанные с немонотонными изменениями ЭПРС.

Химические следствия

Возможности оценок неизвестных значений ЭПРС. Качественные выводы о закономерностях изменения ЭПРС в галогенидах d -переходных металлов позволили установить ошибочность имеющихся в литературе термодинамических констант ряда соединений. В частности, они послужили поводом к повторному переопределению теплот образования низших фторидов хрома (см. реакции I7-I9 в табл. 2), которое полностью подтвердило наши предсказания. Таким же образом было получено совпадение оцененных нами значений ЭПРС в системе $T\alpha-F$ с выполненными позднее другими авторами экспериментальными определениями теплот образования соответствующих молекул. На примере металлов V группы в работе обсуждены наиболее вероятные значения ЭПРС в других галогенидах переходных металлов.

Координационная способность атомов. Показано, что сравнения ЭПРС являются полезными для оценок координационной способности M по отношению к данным лигандам X . Из разложения (I7) следует, что термодинамические условия повышения координационного числа M в ряду молекул MX_n определяются падением ЭПРС (т.е., в общем случае, суммой $E_{V(M)} + \sum E(X_i - X_j)$). Во фторидах вольфрама вследствие их ковалентности это падение мало и поэтому во всех исследованных нами фторидах независимо от степени окисления вольфрама для него характерно максимальное $n=6$ (октаэдрическая координация). У фторидов молибдена уже заметна тенденция к падению ЭПРС вследствие ионности. Как было отмечено в экспериментальной части, в газообразных низших фторидах молибдена его координационное число может существенно изменяться. Одновременно с ростом $E_{V(M)}^{\text{ион}}$ происходит стабилизация низших степеней окисления. Во фторидах хрома эта

тенденция выражена еще в большей степени.

Рассмотрена корреляция между изменениями ЭПРС и вероятностью полимеризации MX_K . Образование "лишней" координационной связи $M-X_M$ при димеризации MX_K (димер M_2X_{2K} с двумя K -той и $K+1$ -ой мостиковыми $M-X_M$ связями) в приближении стандартных условий реализуется, если

$$2E'(M-X_M) - E_{V(M)}|_K^{K+1} - \Delta E > E(M-X) \dots\dots\dots(20)$$

(ΔE - прирост несвязывающих взаимодействий при димеризации).

Таким образом объяснен, например, отмеченный ранее факт полимеризации WF_5 и MoF_5 . По условиям минимума ЭПРС при $K=5$ (см. рис. 2) $E_{V(M)}|_5^6$ является малой величиной, а возможность пренебрежения вкладом несвязывающих взаимодействий во фторидах установлена выше. На примере димера M_2X_{2K} рассмотрены также энергетические условия образования связи металл-металл. При этом найдены зависимости между вероятностью $M-M$ связи, формальной степенью окисления металла (исходя из особенностей ЭПРС в галогенидах) и характеристикой лигандов.

Классификация реакций разложения и диспропорционирования.

Предложена энергетическая классификация схем реакций взаимных превращений галогенидов MX_K в переменновалентных рядах. Так как причиной неустойчивости MX_K (в приближении стандартных условий) могут быть только слагаемые суммы $E_{V(M)} + \Delta E$, вероятность реакций разложения и диспропорционирования можно оценивать по ЭПРС. Условия реализации схем наиболее распространенных реакций (в качестве примеров) приведены в табл. 3. Из табл. 3 следует, что вероятность реакций разложения (схемы 1-3) пропорциональна энергиям диссоциации молекулы соответствующего галогена (т.е. увеличивается в ряду $MF_K - MCl_K - MBr_K - MJ_K$) и обратно пропорциональна энергиям последних связей.

Условия реализации некоторых схем реакций взаимных превращений галогенидов

№ п/п	Схемы реакций	Условия
1.	$\text{MX}_K(\text{г.}) \rightarrow \text{MX}_{K-1}(\text{г.}) + \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{г.})$	$D_K^0 < \frac{1}{2}D^0(\text{X}_2)$
2.	$\text{MX}_K(\text{г.}) \rightarrow \text{MX}_{K-2}(\text{г.}) + \text{X}_2(\text{г.})$	$D_{K-1}^0 + D_K^0 < D^0(\text{X}_2)$
3.	$\text{MX}_K(\text{г.}) \rightarrow \text{MX}_{K-1}(\text{к.}) + \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{г.})$	$D_K^0 < \frac{1}{2}D^0(\text{X}_2) + W_S$
4.	$2\text{MX}_K(\text{г.}) \rightarrow \text{MX}_{K-1}(\text{г.}) + \text{MX}_{K+1}(\text{г.})$	$D_{K+1}^0 > D_K^0$
5.	$2\text{MX}_K(\text{г.}) \rightarrow \text{MX}_{K-1}(\text{к.}) + \text{MX}_{K+1}(\text{г.})$	$D_{K+1}^0 > D_K^0 - W_S(\text{MX}_{K-1})$

Так как их значения определяются не только средними энергиями $\bar{E}(M-X_i)$, но и падением ЭПРС (вкладом $E_{V(M)} + \Delta E$), реакции разложения более характерны для галогенидов тех металлов, у которых велики $E_{V(M)}^{\text{ион}}$. Поэтому в ряду металлов VI группы разложение одностипных галогенидов менее всего вероятно для вольфрама, более для молибдена, еще более — для хрома. Реакция по схеме 2 менее энергетически целесообразна, чем первая. В большинстве йодидов и бромидов $D_{K-1}^0 > D_K^0$ из-за монотонно возрастающих с ростом K значений ΔE . Схема 3 более целесообразна, чем первая (на величину энергии, выделяющейся при образовании кристалла $\text{MX}_{K-1} - W_S(\text{MX}_{K-1})$). Признаком, характеризующим предпочтительность реакций диспропорционирования (схемы 4 и 5) является наличие минимумов ЭПРС. Так как условием появления минимумов является немонотонный вклад $E_{V(M)}^{\text{ион}}$ при относительно небольших ΔE , вероятность реакций диспропорционирования уменьшается в ряду $\text{MF}_K - \text{MCl}_K - \text{MBr}_K - \text{MI}_K$ и максимальна для фторидов. Как отмечалось ранее, минимум ЭПРС является предпосылкой для повышения координационного

числа центрального атома в молекуле MX_K за счет ее полимеризации. Таким образом, схемы 4 и 5, как правило, должны представлять собой диспропорционирование полимера $(MX_K)_n$ (как в случае диспропорционирования WF_5 и MoF_6). Реализация схемы 5 облегчается (по сравнению со схемой 4) пропорционально энергии сублимации MX_{K-1} , и, соответственно, она является более распространенной. Аналогичным образом в работе разобраны некоторые другие схемы реакций взаимных превращений. Показано, что сделанные при этом выводы хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Приложение. Приложение дополняет экспериментальный материал диссертации, содержит два раздела.

В первом разделе приведены описания газохроматографических методик анализа смесей летучих фторидов (в частности, смесей гексафторида вольфрама с трифторидом азота, тетрафторидами углерода и кремния, гексафторидом серы, фтором, фтористым кислородом), разработанных в рамках настоящей работы и использованных для идентификации газообразных продуктов реакций с участием низших фторидов металлов VI группы, а также в исследованиях методом фторной калориметрии. Показано, что возможности развития газохроматографических методов анализа агрессивных и легкогидролизующихся фторидов в существенной степени связаны с созданием специализированных хроматографических приборов. Описаны некоторые характеристики ХГ 2302 (иллюстрирующие его технический уровень и функциональные возможности, отсутствие аналогов в мировом научном приборостроении, перспективы использования в практике научных исследований).

Во втором разделе описаны результаты работ по определению новых значений теплот образования фторидов металлов с применением прямого метода фторной калориметрии.

Значение теплоты образования гексафторида вольфрама, надежно определенное в нескольких совместных с ИВТ АН СССР исследованиях, было использовано при расчетах термодинамических констант низших фторидов вольфрама и соответствующих ЭПРС. Определения теплот сгорания во фторе меди, никеля и железа приведены в качестве примеров для иллюстрации возможностей и диапазона применения метода фторной калориметрии при исследованиях фторидов металлов. В частности, на этих примерах показано, что при калориметрических сожжениях во фторе переходных металлов могут образовываться фториды, соответствующие различным степеням окисления. При этом возникают трудности в подборе оптимальных условий сожжений (т.е. условий в бомбе, обеспечивающих максимальную определенность термохимических реакций). Сделан вывод, что при сожжениях некоторых металлов, особенно таких устойчивых к фтору конструкционных металлов как никель, медь и железо, определенность термохимического результата может быть достигнута при применении вспомогательного вещества, имеющего большую теплоту сгорания во фторе, увеличивающего вследствие этого скорость исследуемой реакции и снижающего вероятность побочных взаимодействий. Рекомендовано и обосновано использование в качестве вспомогательного вещества металлического вольфрама. Описаны оптимальные конструкции образцов меди, никеля и железа совместно с вольфрамом, обеспечивающие максимальную полноту и определенность реакции при относительно низких начальных давлениях фтора в бомбе; аналитические операции, включающие предварительную очистку и анализ исходного фтора ртутным методом, анализ смесей газообразных продуктов с избыточным фтором (их разделение, ИК спектральный анализ, повторный анализ фтора ртутным методом и газохроматографические определения). Приведены результаты калори-

метрических измерений, расчеты поправок и обоснование пределов допустимой погрешности. Показано, что полученные значения

ΔH_{298}° фторидов металлов отличаются высокой надежностью. Так, значение $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{NiF}_2, \text{к}) = -157 \pm 0,6$ ккал/моль, определенное в настоящей работе, хорошо совпадает со значением, полученным аналогичным методом американскими авторами. Показано также, что значения теплот образования дифторида меди ($\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CuF}_2, \text{к}) = -128,8 \pm 0,3$ ккал/моль) и трифторида железа ($\Delta H_{298}^{\circ}(\text{FeF}_3, \text{к}) = -238,6 \pm 0,7$ ккал/моль), определенные методом фторной калориметрии впервые, являются более точными, чем имеющиеся в литературе данные, полученные другими (косвенными) методами.

В заключение сделаны некоторые выводы об ограничениях в выборе объектов исследований методом фторной калориметрии (методом сжигания веществ во фторе в калориметрической бомбе). Показано, что основные принципиальные трудности возникают вследствие процессов комплексобразования и образования смешанновалентных фторидов. Отмечено возможное влияние на эти процессы материалов аппаратуры (никеля).

ВЫВОДЫ

I. Исследование химических, термодинамических и структурных свойств низших фторидов переходных элементов позволило сформулировать новые принципы интерпретаций теплот образования молекул галогенидов в переменновалентных рядах, предложить метод описания переходов того или иного атома M из нейтрального в валентное состояние атома в молекуле по энергиям последовательного разрыва связей.

Введены энергетические представления о координационной способности M , о соотношениях вкладов ионных и ковалентных

структур при образовании связей $M-X$, о влиянии эффектов экстростабилизации несвязывающих d -уровней M в полях лигандов, развивающие современные концепции валентных состояний переходных элементов.

Показано, что изменения энергий связей в существенной степени определяют химические свойства галогенидов MX_K : реакции диспропорционирования и разложения в переменновалентных рядах (когда $K = 1, 2, 3, \dots$), различия в термодинамической стабильности однотипных молекул (когда M - разные, а X и K - одинаковые), склонность к полимеризации в паробразном состоянии, особенности кристаллических структур.

Развиты новые методы в термодинамике и аналитической химии неорганических фторидов, проведены измерения теплот образования фторидов при сжиганиях веществ в элементарном фторе в калориметрической бомбе.

2. С привлечением методов химического, рентгенофазового, дифференциально-термического и термогравиметрического анализов, ИК и КР спектроскопии, тензиметрии, масс-спектрометрии, газовой хроматографии, ЭПР-, ЯМР- и ЯГР-спектроскопии и измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости исследованы химические, термодинамические и структурные свойства фторидов металлов VI группы в низших степенях окисления. Разработаны новые способы их получения, впервые осуществлен синтез ряда ранее неизвестных низших галогенидов вольфрама и молибдена.

Показано, что свойства однотипных низших фторидов металлов подгруппы хрома существенно различаются - в схемах характерных реакций диспропорционирования и гидролиза, в составах насыщенного пара, в склонности к образованию полимерных структур и в термодинамической стабильности.

3. Впервые изучены процессы последовательного диспропорционирования (вплоть до соответствующих металлов) в переменновалентных рядах фторидов вольфрама, молибдена и хрома: определена их термическая устойчивость в паровых и конденсированных фазах, по условиям равновесия реакций рассчитаны термодинамические константы твердых и газообразных низших фторидов. Получены экспериментальные данные, позволяющие обосновать возможность использования низших фторидов для химического транспорта вольфрама и молибдена. Так, установлено, что процессы диспропорционирования в ряду низших фторидов вольфрама - пентафторида и тетрафторида - уже при 500 К приводят к образованию металлического вольфрама, причем устойчивыми компонентами в паровой фазе являются только полимерные (преимущественно, тримерные) молекулы пентафторида и гексафторид вольфрама. В то же время диспропорционирование циклических полимерных частиц парообразного пентафторида молибдена в сходных условиях проходит через образование промежуточных соединений (в паре - $x\text{MoF}_5 \cdot y\text{MoF}_4$, в конденсированной фазе - Mo_2F_9), а твердый тетрафторид молибдена легко переходит в трифторид, который вблизи 1000 К сублимирует и, одновременно, диспропорционирует на металлический молибден и парообразные молекулы тетра- и пентафторида.

Подробно изучено паробразование три- и дифторида хрома; показано, что испарение дифторида хрома при 1200 К сопровождается диспропорционированием на металл и парообразные молекулы моно- и трифторида хрома.

4. Установлены схемы реакций гидролиза фторидов вольфрама и молибдена в низших степенях окисления, включающие образование (в качестве промежуточных продуктов) ранее неизвестных гидратов низших фторидов и оксофторидов, реакции диспропорцио-

нирования оксофторидов. Предложены пути ступенчатого замещения атомов фтора на другие галогены (на примере хлорфторидов), а также на кратносвязанные кислород и серу. Определены условия образования, относительная стабильность и структурные свойства полученных в работе новых соединений (в том числе оксотрифторидов вольфрама и молибдена, трифторидов молибдена, гидратных форм оксотрифторидов и др.).

Показано, что особенностью фторидов металлов VI группы в низших степенях окисления является наличие полимерных структур, образованных с помощью фтор-мостиковых связей. Однако, координационные числа атомов вольфрама, молибдена и хрома в одновалентных галогенидах существенно различаются. При рассмотрении полимер-мономерных равновесий в паре, ИК и КР спектров, анализа обменных характеристик конденсированных парамагнитных соединений сделан вывод, что для вольфрама независимо от степени окисления во всех случаях характерна октаэдрическая координация; у молибдена в переменновалентном ряду фторидов координационное число может уменьшаться, — одновременно (особенно у хлор-, оксо- и тиопроизводных низших фторидов молибдена) наблюдается относительная стабилизация низших степеней окисления. Отмечено, что в низших фторидах хрома эта тенденция усиливается.

5. Предложен способ интерпретации энергий связи в переменновалентных рядах галогенидов переходных металлов, разработаны экспериментальные пути определения относительных значений энергий валентных состояний $M(E_{V(M)})$, основным преимуществом которых является возможность использования термодинамических констант — энергий последовательного разрыва связей.

При сравнении полученных в рамках предложенного подхода экспериментальных значений $E_{V(M)}$ с данными наиболее распро-

страненных квантовохимических моделей валентного состояния сделан вывод о причинах недостаточности расчетных методов, особенно при описании многовалентных элементов V-VI групп с электроотрицательными лигандами. Выявлены основные процессы, которые определяют изменения $E_{V(M)}$ в галогенидах многовалентных переходных M , и на примере металлов VI группы показано, что в этих случаях в дополнение к расчетным данным, полученным в рамках квантовохимической модели Ван-Флека-Моффита-Чаркина (для чисто ковалентных структур) необходимо привлекать оценки ионных вкладов в энергии валентных состояний и эффекты экстрастабилизации центрального иона, возникающие под действием поля лигандов $MX_{K(G)}$.

Указаны возможные пути приближенных оценок вкладов ионных структур по энергиям последовательного разрыва связей, введены определения, позволяющие судить о достоверности аддитивных приближений при расчетах молекулярных констант в переменновалентных рядах изолированных $MX_{K(G)}$.

6. Раскрыты следствия стабилизации энергии несвязывающих d -орбиталей центрального иона в молекулярных полях с симметриями, характерными для переменновалентных рядов MX_K . При сравнении экспериментальных и расчетных данных впервые показано, что эффекты экстрастабилизации могут определять немонотонность энергий последовательного разрыва связей в галогенидах переходных элементов. Так, максимальная дестабилизация иона, отвечающая конфигурации d^1 , приводит к ослаблению соответствующих связей во фторидах и хлоридах металлов V-VI групп.

Для уточнения вкладов экстрастабилизации в дополнение к известным методам теории кристаллического поля предложено использование молекулярно-орбитальных схем в приближениях моде-

ли углового перекрытия, что позволяет учитывать стабилизацию несвязывающих разрыхляющих МО при dd и ds -взаимодействии, особенно заметную для тяжелых металлов.

7. Установлены химические следствия найденных закономерностей в изменениях энергий последовательного разрыва связей в галогенидах переходных элементов, - обсуждены примеры определения на этой основе координационных свойств центрального атома M (устойчивости координационных чисел K , склонности молекул MX_K к образованию координационных полимеров), примеры оценок неизвестных значений энергий атомизации простых галогенидов.

Предложена энергетическая систематизация основных схем реакций разложения и диспропорционирования MX_K , обоснована возможность предсказания некоторых химических свойств галогенидов металлов. Так, показано, что в сравнимых условиях возможность осуществления реакций диспропорционирования в переменновалентных рядах простых фторидов, как правило, выше, чем в других галогенидах, из-за определяющего вклада $E_{V(M)}$ в значения энергий атомизации, а вероятность осуществления реакций разложения увеличивается в последовательности $F < Cl < Br < I$ соответственно росту несвязывающих взаимодействий между лигандами.

8. Для термохимических исследований фторидов металлов применен метод фторной калориметрии. В результате выполнения ряда разработок, включающих способы предварительной очистки исходного фтора и его анализа, газохроматографические методы анализа газовых смесей, образующихся в бомбе после сжигания исследуемого вещества во фторе, способы определения оптимальных условий калориметрических сжиганий во фторе некоторых металлов

совместно со вспомогательным веществом, совершенствования аппаратуры (включая разработки новых калориметрических бомб и установок для работы с высокочистым фтором) развиты экспериментальные возможности основной разновидности фторной калориметрии — метода сжигания веществ во фторе в калориметрической бомбе.

Описаны некоторые ограничения метода фторной бомбовой калориметрии в выборе объектов исследования.

9. С помощью разработанных методик проведены измерения теплот сгорания во фторе некоторых металлов, в том числе железа, никеля и меди (основных конструкционных металлов, обладающих высокой устойчивостью во фторидующих средах). Впервые прямым методом с высокой точностью получены стандартные энтальпии образования трифторида железа и дифторида меди, обоснована предпочтительность полученных значений по сравнению с имеющимися в литературе данными косвенных определений.

10. Развита метод газовой хроматографии агрессивных и легкогидролизующихся фторидов, разработан ряд газохроматографических методик анализа газовых смесей, содержащих фтор и некоторые летучие фториды. Показано, что по своим функциональным возможностям разработанный при участии автора первый серийный газовый хроматограф, предназначенный для анализа и препаративного разделения агрессивных и легкогидролизующихся неорганических веществ (ХГ 2302) не имеет аналогов в СССР и за рубежом.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах (в порядке расположения материала):

1. Гусаров А.В., Первов В.С., Готкис И.С., Клюев А.И., Буцкий В.Д. О некоторых термодинамических свойствах пентафторида вольфрама. — Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 6, с. 1296-1299.
2. Первов В.С., Буцкий В.Д., Подзолко Л.Г. Получение низших фторидов молибдена в реакторе с нитями накаливания. — Ж. неорг. хим., 1978, т. 23, № 6, с. 1486-1491.
3. Буцкий В.Д., Первов В.С. Синтез и некоторые свойства тетрафторида вольфрама. — Ж. неорг. хим. 1977, т. 22, № 1, с. 14-17.
4. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Малкорова И.П., Первов В.С., Буцкий В.Д., Горгороки В.И. Масс-спектрометрическое исследование сублимации трифторида молибдена. — Ж. неорг. хим., 1978, т. 23, № 6, с. 1477-1482.
5. Буцкий В.Д., Первов В.С., Готкис И.С., Гусаров А.В., Подзолко Л.Г. Получение и свойства низших фторидов вольфрама и молибдена. — III Всесоюзное совещание по химии и технологии молибдена и вольфрама (тезисы докладов), Орджоникидзе, 1977, с. 85.
6. Первов В.С., Клюев Л.И., Николаев Н.С. Пентафторид вольфрама. — III Всесоюзный симпозиум по химии неорг. фторидов (содерж. докл.), Одесса, 1972, с. 185.
7. Виноградова Р.Г., Романов Ф.И., Первов В.С., Подзолко Л.Г. Газовый хроматограф для анализа агрессивных и легкогидролизующихся веществ. — Хим. промышленность 1978, № 8, с. 623-625.
8. Готкис И.С., Гусаров А.В., Первов В.С., Буцкий В.Д. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения и

- механизма образования пентафторида молибдена. — Коорд. химия, 1978, т. 4, № 5, с. 720-724.
9. Буцкий В.Д., Первов В.С., Севостьянов В.Г. Диспропорционирование тетрафторида вольфрама. — Ж. неорг. хим., 1977, т. 22, № 5, с. 1416-1419.
10. Первов В.С., Фалькенгоф А.Т. О реакциях разложения и диспропорционирования в переменновалентных рядах. — Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 2, с. 351-353.
11. Леонидов В.Я., Первов В.С., Кляев Л.И., Гайсинская О.М., Медведев В.А., Николаев Н.С. Фторная калориметрия. Энтальпия образования гексафторида вольфрама. — Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 349-354.
12. Первов В.С., Николаев Н.С. Успехи фторной калориметрии. — Успехи химии, 1976, т. 45, № 4, с. 640-660.
13. Первов В.С., Кляев Л.И., Леонидов В.Я., Николаев Н.С. Применение ртутного метода для анализа элементного фтора. — Ж. аналит. хим., 1971, т. 26, № 11, с. 2196-2200.
14. Первов В.С., Буцкий В.Д., Кляев Л.И. Исследование некоторых свойств тетрафторида вольфрама. — IV Всесоюз. симпозиум по химии неорг. фторидов. Тезисы докладов (Душанбе) 1975, Москва "Наука", с. 18.
15. Алиханян А.С., Первов В.С., Малкерова И.П., Буцкий В.Д., Горгороки В.И. Теплота образования трифторида молибдена. — Ж. неорг. хим., 1978, т. 23, № 6, с. 1483-1485.
16. Первов В.С., Леонидов В.Я., Кляев Л.И., Муравина А.Г. Фторная калориметрия. Энтальпия образования дифторида меди. — Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 5, с. 1088-1090.
17. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Первов В.С., Трипольская Т.А., Горгороки В.И., Малюсов В.А. Высокотемпературные исследования низших фторидов хрома. — Ж. неорг. хим., 1979,

- т. 24, № 12, с. 3191-3197.
18. Первов В.С., Гусаров А.В. Значения энтальпии образования тетрафторида вольфрама. — Изв. АН СССР, Неорганич. материалы, 1976, т. 12, № 1, с. 133-134.
 19. Первов В.С., Буцкий В.Д., Новоторцев В.М. Новые фториды молибдена (У). — У Всесоюзн. симпозиум по химии неорг. фторидов. Тезисы докладов, Днепропетровск, 1978, с. 226.
 20. Готкис И.С., Гусаров А.В., Первов В.С., Буцкий В.Д. Массо-спектрометрическое исследование термодинамики испарения пентафторида молибдена. — У Всесоюзн. симпозиум по химии неорг. фторидов. Тезисы докладов. Днепропетровск, 1978, с. 92.
 21. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Малкерова И.П., Первов В.С., Буцкий В.Д., Горгорак В.И. Термодинамика сублимации, диспропорционирования и окисления трифторида молибдена. — У Всесоюзн. симпозиум по химии неорг. фторидов. Тезисы докладов. Днепропетровск, 1978, с. 29.
 22. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Первов В.С. Термодинамика низших фторидов хрома. — В кн. Восьмая Всесоюзная конференция по calorиметрии и хим. термодинамике (тезисы докладов), Иваново, 1979, с. 334.
 23. Буцкий В.Д., Эллерт О.Г., Новоторцев В.М., Первов В.С., Фалькенгоф А.Т. Магнитные свойства фторидов молибдена и вольфрама в низших степенях окисления. — Химия и технология молибдена и вольфрама. (Тезисы докладов IV Всесоюзн. совещания), Ташкент, 1980, "ФАН", с. 123.
 24. Буцкий В.Д., Цивадзе А.Ю., Первов В.С., Смирнов А.Н. Колебательные спектры фторидов молибдена и вольфрама. — Химия и технология молибдена и вольфрама. (Тезисы докладов IV Всесоюзн. совещания), Ташкент, 1980, "ФАН", с. 12.

25. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Первов В.С., Буцкий В.Д., Горгораки В.И. Масс-спектрометрическое исследование оксофторидов молибдена. — Ж. неорг. хим., 1978, т. 23, № 9, с. 2549-2552.
26. Первов В.С., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Фалькенгоф А.Т., Буцкий В.Д., Савватеев Н.Н., Дзевницкий Б.Э. ЯГР спектр и магнитные свойства тетрафторида вольфрама. — Ж. неорг. хим., 1980, т. 25, № 9, с. 2327-2329.
27. Алиханян А.С., Первов В.С., Малкерова И.П., Буцкий В.Д., Горгораки В.И. Термодинамика испарения и энтальпия образования трифторида молибдена. — III Всесоюзное совещание по химии и технологии молибдена и вольфрама (тезисы докладов), Орджоникидзе, 1977, с. 87.
28. Алиханян А.С., Малкерова И.П., Первов В.С., Буцкий В.Д., Горгораки В.И. Термодинамические свойства тифторидов молибдена и вольфрама. — Химия и технологии молибдена и вольфрама (Тезисы докладов IV Всесоюз. совещания), Ташкент, 1980, "ФАН", с. 137.
29. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Первов В.С., Буцкий В.Д., Горгораки В.И. Исследование газовой фазы над тифторидом молибдена. — Ж. неорг. хим., 1980, т. 25, № 8, с. 2067-2071.
30. Первов В.С. Энергии валентных состояний атомов во фторидах. — IV Всесоюз. симпозиум по химии неорг. фторидов. Тезисы докладов (Душанбе), 1976, Москва "Наука", с. 17.
31. Первов В.С. Энергии валентных состояний атомов в галогенидах. — Коорд. химия, 1976, т. 2, № 2, с. 1164-1171.
32. Первов В.С., Фалькенгоф А.Т., Муравьев Э.Н. О некоторых закономерностях в изменениях энергий последовательного разрыва связей в переменновалентных рядах галогенидов d-переходных элементов. — Коорд. химия, 1978, т. 4, № 12,

с. 1828-1834.

33. Первов В.С. Переменновалентные ряды фторидов d-переходных элементов — У Всесоюз. симпозиум по химии неорг. фторидов. Тезисы докладов, Днепропетровск, 1978, с. 13.
34. Первов В.С., Фалькенгоф А.Т., Муравьев Э.Н. О зависимости энергий валентных состояний переходных элементов в переменновалентных рядах галогенидов от их эффективных зарядов — Коорд. химия, 1979, т. 5, № 2, с. 155-158.
35. Первов В.С. Энергии связей в димерных молекулах галогенидов переходных металлов — Коорд. химия, 1980, т. 6, № 10, с. 1485-1497.
36. Первов В.С., Ракитин Ю.В., Фалькенгоф А.Т. О влиянии d_s -смешивания на энергии валентных состояний переходных элементов — Коорд. химия, 1980, т. 6, № 6, с. 819-822.
37. Первов В.С. Энергии связей и валентные состояния атомов в переменновалентных простых галогенидах. — В кн. Восьмая Всесоюзная конференция по калориметрии и хим. термодинамике (тезисы докладов) Иваново, 1979, с. 37-40.
38. Leonidov V.Ya, Gaysinskaya O.M., Pervov V.S. Enthalpies of formation of tungsten borides by the method of fluoride bomb calorimetry. — Quatrieme Conference International de Thermodynamique Chimique, 1.1 (Thermochimie), Montpellier, France, 1975, 1/6, p.48-53.
39. Гуревич Д.А., Первов В.С., Леонидов В.Я., Ивлева И.М. Стеклоянная бомба для пробных сжиганий веществ при калориметрических исследованиях — Зав. лаб., 1969, № 12, с. 1510-1511.
40. Кляев Л.И., Леонидов В.Я., Первов В.С., Гайсинская О.М., Медведев В.А., Николаев Н.С. К развитию калориметрических

- работ с элементарным фтором — III Всесоюзный симпозиум по химии неорг. фторидов (содержание докладов) Одесса, 1972, с. 92.
41. Леонидов В.Я., Первов В.С., Гайсинская О.М., Клюев Л.И., Медведев В.А. Калориметрия реакций с фтором в бомбе. Энтальпия образования гексафторида вольфрама — В кн. Пятая Всесоюз. конференция по калориметрии (расширен. тезисы докладов) Москва, изд. МГУ, 1971, с. 17-21.
42. Клюев Л.И., Леонидов В.Я., Гайсинская О.М., Первов В.С. Двухкамерная калориметрическая бомба для сжигания веществ во фторе — Ж. физич. хим., 1974, т. 48, № 1, с. 212-214.
43. Леонидов В.Я., Первов В.С., Гайсинская О.М., Клюев Л.И. Фторная калориметрия. Энтальпия образования гексафторида серы — Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 4, с. 901-904.
44. Первов В.С., Леонидов В.Я., Муравина А.Г., Клюев Л.И. Об измерениях теплот фторирования металлов, обладающих высокой устойчивостью к фтору — IV Всесоюз. симпозиум по химии неорг. фторидов. Тезисы докладов (Душанбе), 1975, Москва "Наука", с. 40.
45. Первов В.С., Леонидов В.Я., Муравина А.Г. Энтальпия образования дифторида никеля — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 5, с. 915-917.
46. Первов В.С., Леонидов В.Я., Клюев Л.И., Муравина А.Г. Определение энтальпии образования дифторида меди методом фторной калориметрии — В кн. Шестая Всесоюзная конференция по калориметрии, Тбилиси, 1973 "Мециереба", с. 47-51.
47. Первов В.С., Муравина А.Г., Рябов С.А. Стандартная энтальпия образования трифторида железа — В кн. Восьмая Всесоюзная конференция по калориметрии и хим. термодинамике (тезисы докладов), Иваново, 1979, с. 57.

48. Леонидов В.Я., Первов В.С., Гайсинская О.М., Ключев Л.И.
Новое определение энтальпии образования гексафторида селена - В кн. Шестая Всесоюзная конференция по калориметрии, Тбилиси, 1973 "Мецниереба", с. 39-43.
49. Павленко В.А., Романов Ф.И., Первов В.С., Ключев Л.И.
Газовый хроматограф для анализа агрессивных неорганических фторсодержащих веществ - IV Всесоюзн. симпозиум по химии неорг. фторидов. Тезисы докладов (Душанбе), 1975, Москва "Наука", с. 194.
50. Первов В.С., Суховерхов В.Ф., Подзолко Л.Г., Крутиков А.Б. Газохроматографический анализ гексафторида вольфрама - V Всесоюзн. симпозиум по химии неорг. фторидов. Тезисы докладов. Днепропетровск, 1978, с. 227.
51. Первов В.С., Суховерхов В.Ф., Подзолко Л.Г. Газоадсорбционный анализ агрессивных неорганических фторидов на фторопласте-4 - Ж. аналит. химии, 1979, т. 34, № 12, с. 2369-2373.
52. Leonidov V.J., Pervov V.S., Gaysinskaya O.M., Kluev L.I. and Medvedev Y.A. The heat of formation of WF₆ by combustion W in fluorine. - Abstracts of Papers The Second Int. Conf. in Calorimetry and Thermodynamics (26 th Annual Calorimetry Conf.), Maine, USA, 1971, p.73.
53. Первов В.С., Леонидов В.Я., Муравина А.Г. Новое определение энтальпии образования дифторида никеля - В кн. Седьмая Всесоюзн. конференция по калориметрии, Черногоровка, 1977, с. 13-15.
54. Осипов М.С., Романов Ф.И., Первов В.С., Подзолко Л.Г.
Система очистки инертных газов - Научные приборы (СЭВ) 1979, № 19, с. 32-36.

55. Леонидов В.Я., Первов В.С., Гайсиноская О.М., Кляев Л.И.,
Медведев В.А., Николаев Н.С. Определение теплот сгорания
некоторых веществ во фторе - III Всесоюзн. симпозиум по хи-
мии неорг. фторидов (Содержание докладов), Одесса, 1972,
с. 54.

Кляев