

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

---

Для служебного пользования  
экз. №

10005

На правах рукописи

ТРИПОЛЬСКАЯ ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТА-  
НОВЛЕНИЯ ФТОРИДОВ  $3d$ -ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ.

(02.00.01 - неорганическая химия)

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

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и не-  
органической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Научный руководитель - член-корреспондент АН СССР  
Е.Г. Ипполитов

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
С.В. Земсков  
кандидат химических наук  
Е.Г. Ильин

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

Защита диссертации состоится "3" декабря 1980 г.  
в 10 часов на заседании Специализированного совета по  
присуждению ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) при  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
АН СССР по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект,  
31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря  
Специализированного совета ИОНХ АН СССР.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1980 г.

Ученый секретарь Специализированного совета  
кандидат химических наук

*Аленчикова*

И.Ф. АЛЕНЧИКОВА

Актуальность. Фториды 3d-переходных элементов обладают целым рядом важных физико-химических свойств и имеют большое практическое значение. Так, наряду с использованием в химических источниках тока, они оказались перспективными материалами для магнетооптики и голографии. В химическом синтезе фториды 3d-элементов применяются в качестве фторирующих агентов и катализаторов. Высокая степень ионности связи и, следовательно, отсутствие электронной делокализации делает эти соединения удобными моделями для интерпретации некоторых физических явлений, особенно магнетизма. С этой точки зрения большой интерес представляют также соединения, содержащие один или два 3d-элемента в различных степенях окисления (смешанно-валентные фториды типа  $M^{II}M^{III}F_5 \cdot 7H_2O$ ).

Необходимость исследования химических свойств фторидов 3d-элементов обусловлена рядом причин. Каждая из перечисленных областей их применения предъявляет специфические требования к чистоте препаратов. Разработка методов синтеза особо чистых фторидов требует тщательного изучения их химических свойств. При оценке возможностей использования материалов на основе фторидов также необходимы сведения об их химическом поведении. Так как в соединениях со фтором может быть реализована максимальная степень окисления центрального иона, систематическое изучение химических свойств фторидов имеет большое значение и для анализа способности атомов в ряду 3d-элементов к изменению состояния окисления.

Имеющиеся в литературе сведения о химических свойствах фторидов 3d-элементов ограничены. В основном, они относятся к старым работам, в которых использовались недостаточно чистые образцы, что приводило к получению противоречивых и ненадежных результатов.

Цель работы. Основная цель работы заключалась в сравнительном изучении реакций окисления-восстановления и замещения фторидов в ряду 3d -переходных элементов. С целью определения предпочтительного состояния окисления 3d -элементов во фторидах, проведения корреляций между их химическими свойствами и особенностями строения электронных оболочек центральных ионов предполагалось исследовать термолитические превращения кристаллических дифторидов хрома, марганца, железа, кобальта, никеля на воздухе, в парах воды и серы, в кислороде, сероводороде, хлоре и бrome. Решению поставленной задачи отвечало также изучение термолитического превращения гидратов смешанно-валентных фторидов типа  $M^{II}M^{III}F_5 \cdot 7H_2O$  и гидратов трифторидов. Кроме того, эти исследования стали своей целью оценку возможности получения безводных фторидов  $M^{II}M^{III}F_5$  и  $MF_3$  путем обезвоживания их гидратов. Во избежание невоспроизводимости результатов необходимо было провести анализ методов получения чистых безводных дифторидов и установить оптимальные условия образования гептагидратов смешанно-валентных фторидов.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование химических свойств безводных дифторидов 3d -элементов, полученных высокотемпературной обработкой в атмосфере фтористого водорода. Изучены неизвестные ранее особенности термолитических превращений дифторидов при гидролизе и взаимодействии с кислородом, проявляющиеся в конкуренции гидrolитических и окислительных процессов. Получены новые данные по взаимодействию фторидов 3d -элементов с серой, сероводородом, окисью азота, показавшие инертность исследованных соединений по отношению к сероводороду и различную способность фторидов к реакциям замещения и окисления в парах серы и в

атмосфере окиси азота. Изучены ранее неизвестные превращения дифторидов в хлоре и бrome. Предложена модель, объясняющая механизм каталитической активности дифторида никеля.

Результаты исследования термоллиза гидратов трифторидов применены для оценки возможности получения безводных трифторидов V, Cr, Mn, Fe, Co, для сравнения свойств безводных и гидратированных фторидов, а также для анализа способности центральных атомов к изменению состояния окисления.

При исследовании взаимной растворимости в системе  $NiF_2 - FeF_3 - H_2O$  определены условия образования гептагидратов смешанно-валентных фторидов. Сделаны выводы о невозможности получения безводных смешанно-валентных соединений  $Fe^{II}Fe^{III}F_5$ ,  $Co^{II}Fe^{III}F_5$ ,  $Ni^{II}Fe^{III}F_5$  обезвоживанием соответствующих гептагидратов в атмосфере сухого фтористого водорода, проведено сравнение свойств смешанно-валентных и простых фторидов. Разработан новый метод получения двойных окислов со структурой шпинели, использующихся в производстве ферритов. Выявлены закономерности, устанавливающие связь между исследованными в работе химическими свойствами фторидов и особенностями их кристаллического строения и электронного строения центральных атомов.

Практическая ценность. Исследование химического поведения простых и смешанно-валентных фторидов 3d-элементов в различных газообразных средах является необходимым этапом при разработке методов получения чистых препаратов, при определении возможности использования материалов на основе фторидов. Исследование промежуточных и конечных продуктов их термического разложения и взаимодействия с различными парами и газами может служить основой для разработки новых методов синтеза, для получения новых соединений. Исследование механизма

каталитического галогенирования перспективно с точки зрения создания новых технологических процессов, подбора эффективных катализаторов.

Апробация работы. Результаты настоящей работы докладывались на IV и V Всесоюзных симпозиумах по химии неорганических фторидов (г. Душанбе, 1975 г. и г. Днепропетровск, 1978 г.), а также на ежегодных конференциях Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов. В первой главе дан обзор литературы. В главах со второй по четвертую приведены результаты экспериментальных исследований методов получения и химических свойств фторидов, а также их обсуждение. Диссертационная работа изложена на <sup>162</sup> стр. машинописного текста, включает список литературы ( <sup>143</sup> наименований), содержит <sup>20</sup> рисунка и <sup>50</sup> таблиц.

#### РЕАКЦИИ БЕЗВОДНЫХ ДИФТОРИДОВ 3 d-ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ.

Синтез дифторидов Cr , Mn , Fe , Co , Ni .

Во избежание невоспроизводимости результатов особое внимание в работе было уделено получению чистых безводных крупнокристаллических препаратов. Являясь кристаллохимическими аналогами окислов, дифториды проявляют общую склонность к замене фтора на оксо- или гидроксогруппу, что значительно затрудняет их синтез. Присутствие же оксо- или гидроксоионов во фторидах даже в микроколичествах существенно изменяет свойства этих соединений. По-видимому, именно использованием недостаточно чистых препаратов объясняются противоречивые

данные, содержащиеся в ряде работ, посвященных исследованию химических свойств дифторидов 3d-элементов. При выборе способов получения дифторидов мы исходили из необходимости исключения гидролиза и побочных окислительно-восстановительных реакций, получения материалов с минимальной сорбирующей поверхностью.

Исходные вещества и аппаратура. Было установлено, что перечисленные условия наилучшим образом соблюдаются при использовании в качестве исходных препаратов для получения дифторидов Cr, Mn, Fe - чистых металлов, для получения дифторида кобальта - хлорида или окиси кобальта, для получения дифторида никеля - гидрата фторида никеля. Заключительной стадией синтеза во всех случаях являлась высокотемпературная обработка в атмосфере сухого фтористого водорода (плавление, возгонка, спекание).

Для работы во фтористом водороде при высоких температурах использовали проточный платиновый реактор или высокотемпературную вакуумную печь, сконструированную в ИОНХ АН СССР. Платиновый реактор применяли в том случае, когда температура, необходимая для синтеза, не превышала 1000°C. При  $t > 1000^\circ\text{C}$  синтез проводили в высокотемпературной вакуумной печи. В печь помещали вещество в графитовом тигле, откачивали воздух до остаточного давления  $10^{-2}$  мм рт.ст., после чего заполняли объем печи фтористым водородом и включали нагрев.

Синтез  $\text{CrF}_2$ . При выборе способа синтеза дифторида хрома в числе других был опробован известный метод, основанный на диспропорционировании трифторида хрома на дифторид и летучий пентафторид. Однако получить  $\text{CrF}_2$  таким путем нам не удалось. В связи с этим были проведены масс-спектрометрические исследования испарения ди- и трифторидов хрома, кото-

ные показали, что дифторид хрома диспропорционирует на трифторид и металлический хром, а трифторид испаряется конгруэнтно и, следовательно, не может быть использован для получения дифторида. Процесс испарения изучали диффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом (масс-спектрометр МС 1301) продуктов реакций<sup>ж)</sup>. Поэтому для получения наиболее чистого продукта нами был выбран метод прокаливания металлического хрома в атмосфере фтористого водорода. Синтез проводили в индукционной печи при температуре 900°C.

Синтез MnF<sub>2</sub>. Синтез дифторида марганца осуществляли растворением металла в 20% фтористоводородной кислоте. Полученный таким образом мелкодисперсный и содержащий сорбционную влагу фторид подвергали спеканию в токе фтористого водорода при 900°C в платиновом реакторе.

Синтез FeF<sub>2</sub>. Порошок металлического железа сначала прокаливали в токе сухого водорода при 600°C для восстановления возможных примесей окислов, затем нагревали в токе сухого фтористого водорода при 950–1000°C в платиновом реакторе. Примесь непрореагировавшего металла отделяли от дифторида магнитной сепарацией. Свободный от примеси металла продукт получали сублимацией FeF<sub>2</sub> при 1300°C в индукционной печи.

Синтез CoF<sub>2</sub> проводили посредством взаимодействия сухого фтористого водорода с хлоридом кобальта при 900°C в платиновом реакторе или с окисью кобальта при 1300°C в индукционной печи.

Синтез NiF<sub>2</sub>. Тетрагидрат дифторида никеля промывали жидким фтористым водородом для удаления основного количества

---

ж) Масс-спектрометрические измерения были выполнены А.С. Алиханяном, И.П. Малковой в ИОНХ АН СССР.



кристаллизационной воды. Мелкодисперсный порошок фторида подвергали высокотемпературной обработке ( $900^{\circ}\text{C}$ ) в токе фтористого водорода.

Идентификация. Идентификацию полученных соединений проводили методами химического (фтор-отгонкой в виде HF, железо, кобальт и никель - восстановлением дифторидов водородом при  $700^{\circ}\text{C}$  до металлов, хром и марганец после удаления фтора - персульфатно-серебряным и хлоратным методами соответственно) и рентгенофазового анализом (дифрактометр ДРОН-1,0 в  $\text{Fe K}_{\alpha}$  -излучении с  $\text{Mn}$  -фильтром).

Исследование термолитических реакций дифторидов.

Методика. Исследование свойств дифторидов проводили термогравиметрическим методом, который осуществляли на дериватографе: Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей (навеска 0,1-0,2 г., скорость нагрева  $12^{\circ}/\text{мин}$ ). Для термогравиметрических исследований в атмосфере хлора и брома использовали также специальную вакуумную установку и кварцевые термовесы. При работе на термовесах изменение массы образцов фиксировали по деформации кварцевой спирали с помощью катетометра МК-6. Для регулировки температуры в реакторе использовали программный регулятор - ПРТ-1000 м. Взаимодействие дифторидов с предварительно очищенными парами и газами осуществляли, кроме того, в проточном кварцевом реакторе. Для идентификации продуктов реакций в качестве основных использовали химический и рентгенофазовый методы анализом. Газообразные продукты определяли газохроматографически (аналитический газовый хроматограф ХГ 2302). Взаимодействие дифторидов с хлором исследовали с помощью ЭПР-спектроскопического метода. Магнитная восприимчивость продуктов этого взаимодействия была измерена относи-

тельным методом Фарадея на электронных микровесах ЭМ-1-3М О.Г.Эдлерт и В.М.Новоторцевым. В ряде случаев применяли ИК-спектроскопический метод (спектрофотометр UR -20 в области 400-4000  $\text{см}^{-1}$ ).

**Результаты.** Были изучены термолитические реакции дифторидов хрома, марганца, железа, кобальта, никеля на воздухе, в парах воды и серы, в атмосфере кислорода, сероводорода, окиси азота, хлора и брома.

В табл. I представлены схемы превращений дифторидов при нагревании на воздухе и во влажном аргоне. Они имеют существенные различия, которые, в основном, определяются способностью каждого из рассмотренных 3d-элементов изменять состояние окисления и проявляются в конкуренции окислительного и гидролитического процессов. Так, в случае дифторидов хрома и железа окисление ионов до трехвалентного состояния происходит не только кислородом воздуха, но и парами воды. Наличие в продуктах реакции этих соединений трифторидов, а также появление на их термограммах сначала экзо-эффектов, отвечающих окислению, а потом эндо-эффектов, вызванных гидролизом, говорит о том, что процесс окисления, вероятно, предшествует процессу гидролиза. Марганец и кобальт изменяют состояние окисления только на воздухе. По данным рентгенофазового и дифференциально-термического анализов процессы гидролиза и окисления в случае дифторидов марганца и кобальта проходят скорее всего параллельно и сопровождаются образованием фазы со структурой рутила, которая, возможно, представляет собой твердый раствор  $\text{MO}_x\text{F}_{2-x}$ . Нагревание  $\text{NiF}_2$  на воздухе вызывает его гидролиз без изменения состояния окисления Ni(II).

Для выяснения условий замещения иона фтора на оксо-группу было исследовано взаимодействие дифторидов с сухим кисло-

Таблица I  
Схемы термолитических реакций дифторидов во влажном аргоне и на воздухе

Среда	Схемы реакций
аргон, воздух	$3\text{CrF}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-410^\circ\text{C}} \text{CrF}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{HF} + 1,5\text{H}_2.$
	$2\text{CrF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-770^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}.$
аргон	$\text{MnF}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-500^\circ\text{C}} \text{MnO} + 2\text{HF}.$
воздух	$\text{MnF}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-0_2]{-440^\circ\text{C}} \text{MnO}_x\text{F}_{2-x} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{HF}.$
	$\text{MnO}_x\text{F}_{2-x} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-0_2]{-800^\circ\text{C}} \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{HF}.$
аргон, воздух	$2\text{FeF}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-500^\circ\text{C}} \text{FeF}_3 + \text{FeOF} + \text{H}_2.$
аргон	$\text{CoF}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-500^\circ\text{C}} \text{CoO} + 2\text{HF}.$
воздух	$\text{CoF}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-0_2]{-410^\circ\text{C}} \text{CoO}_x\text{F}_{2-x} + \text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{HF}.$
	$\text{CoO}_x\text{F}_{2-x} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-0_2]{-820^\circ\text{C}} \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{HF}.$
аргон, воздух	$\text{NiF}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-510^\circ\text{C}} \text{NiO} + 2\text{HF}.$

родом. При этом было установлено, что дифторид хрома количественно присоединяет кислород с образованием оксофторида  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ . Остальные дифториды остаются неизменными в сухом кислороде при повышении температуры вплоть до  $1000^\circ\text{C}$ . Сравнение этих данных с результатами, полученными при исследовании термолитиза во влажном аргоне и на воздухе, дает основание заключить, что с кислородом взаимодействуют дифториды легко окисляющихся хрома и железа. Дифториды марганца, кобальта и никеля не реагируют с сухим кислородом и превращаются в моноксиды лишь в результате гидролиза парами воды.

Различия в окислительно-восстановительных свойствах дифторидов в ряду 3d-элементов, а также в способности к реак-

циям замещения фтора на другие ионы отчетливо проявляются при взаимодействии дифторидов с парами серы, окисью азота, хлором и бромом. Температурные условия процессов и схемы взаимодействия представлены в таблице 2.

Таблица 2

Схемы термолитических реакций дифторидов с  $O_2$ ,

$S_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ .

Среда	Схемы реакций
кислород	$CrF_2 + O_2 \xrightarrow{-300^\circ C} CrO_2F_2$
	$2FeF_2 + 0,5O_2 \xrightarrow{-600^\circ C} FeOF + FeF_3$
	$MF_2 + O_2 \xrightarrow{-1000^\circ C}$ не реагир. (M- Mn, Co, Ni)
сера	$2MF_2 + 2S_2 \xrightarrow{-300^\circ C} M_2S_3 + SF_4(SF_6)$ (M- Cr, Fe)
	$2MF_2 + 1,5S_2 \xrightarrow{-400^\circ C} 2MS + SF_4(SF_6)$ (M- Mn, Co, Ni)
сероводород	$MF_2 + H_2S \xrightarrow{-300^\circ C}$ не реагир. (M-Cr, Mn, Fe, Co, Ni)
окись азота	$6CrF_2 + 3NO \xrightarrow{-550^\circ C} 4CrF_3 + Cr_2O_3 + 1,5N_2$
	$CrF_2 + CrF_3 \xrightarrow{\text{-----}} Cr_2F_5$
	$6FeF_2 + 3NO \xrightarrow{-600^\circ C} 4FeF_3 + Fe_2O_3 + 1,5N_2$
	$MF_2 + NO \xrightarrow{-700^\circ C}$ не реагир. (M- Mn, Co, Ni)
хлор, бром (Г)	$2MF_2 + 2Cl_2 \xrightarrow{-250^\circ C} MF_3 + MCl_3 + 2ClF$ (M- Cr, Fe)
	$CrF_2 + CrF_3 \xrightarrow{\text{-----}} Cr_2F_5$
	$MF_2 + 2Cl_2 \xrightarrow{-350^\circ C} MCl_2 + 2ClF$ (M- Mn, Co, Ni)

Все исследованные соединения реагируют с парами серы. Однако, так же как и при взаимодействии с кислородом, количественно реакция проходит только в случае дифторидов хрома и

железа. При этом происходит окисление центральных ионов до трехвалентного состояния и образуются сульфиды  $M_2S_3$ . В продуктах реакции дифторидов марганца, кобальта и никеля химическим и рентгенофазовым анализом были обнаружены сульфиды  $MS$ , но в незначительных количествах (около 6%), т.к. реакция проходит только с поверхности по диффузионному механизму.

Аналогичные результаты были получены при исследовании взаимодействия дифторидов с окисью азота. Дифториды марганца, кобальта, никеля остаются неизменными в атмосфере окиси азота вплоть до температуры ее разложения,  $700^{\circ}C$ . Реакции дифторидов хрома и железа с  $NO$  проходят с окислением ионов до трехвалентного состояния и образованием продуктов, представленных в табл. 2.

Одновременно было показано, что известные из литературы нитрозилгалогенидные комплексы, получающиеся в ряде случаев при непосредственном взаимодействии между фторидами некоторых других переходных металлов и  $NO$ , в данных условиях не образуются.

Было установлено также, что дифториды инертны в атмосфере  $H_2S$  при нагревании до температуры разложения газа ( $300^{\circ}C$ ).

Все дифториды реагируют с хлором и бромом. При этом были обнаружены следующие особенности. В кварце дифторид никеля остается неизменным при действии на него галогенов. Взаимодействие осуществляется лишь в присутствии металлических никеля или платины в зоне реакции и, независимо от того, происходит ли непосредственный контакт металлов с дифторидом. Таким образом, процесс, видимо, носит каталитический характер. На рис. I представлены кривые, показывающие изменение массы образцов  $NiF_2$  во времени при разных температу-

рах под действием на них хлора, позволившие рассчитать энергию активации процесса хлорирования  $\text{NiF}_2$ , которая оказалась равной 11 ккал/моль. Низкое значение энергии активации также свидетельствует в пользу каталитического характера процесса. Химический и газохроматографический анализ продуктов реакции показали присутствие в твердом продукте дихлорида никеля, а в газовой фазе монофторида хлора.

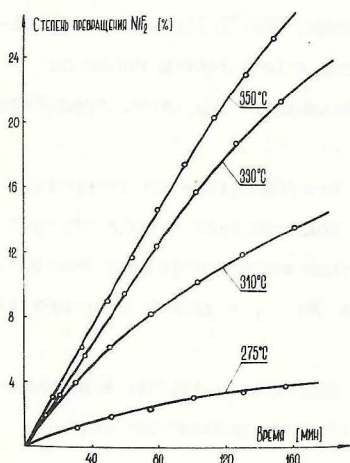


Рис. 1. Относительное изменение массы образцов  $\text{NiF}_2$  во времени под действием хлора при разных температурах (при давлении хлора 1 атм.).

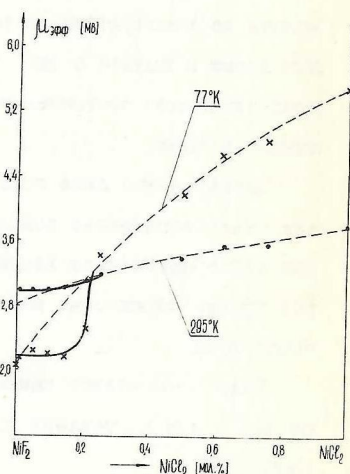


Рис. 2. Изменение эффективных магнитных моментов образцов  $\text{NiF}_2$  в зависимости от содержания в них хлора.

Для установления возможного механизма процесса хлорирования твердые продукты реакции были исследованы методами измерения статической магнитной восприимчивости и ЭПР-спектроскопии. На рис. 2 пунктирными линиями показано изменение

значений  $\mu_{эфф.}$ , рассчитанных для механической смеси  $NiF_2 + NiCl_2$  при  $T = 295$  и  $77^\circ K$ . Экспериментально полученные значения  $\mu_{эфф.}$  образцов  $NiF_2$  в зависимости от содержания в них хлора отличаются от расчетных в области до 20 моль %  $NiCl_2$  и соответствуют тем значениям, которые должен иметь чистый антиферромагнетик, т.е.  $NiF_2$ . Изменение значений  $\mu_{эфф.}$  в этой области показано сплошными линиями и точками. По данным РФА здесь не происходит заметных изменений кристаллической структуры дифторида никеля. После 20 моль %  $NiCl_2$  действительные значения  $\mu_{эфф.}$  совпадают с расчетными. В спектрах ЭПР образцов, нагретых в хлоре, были зафиксированы широкие синглетные линии, которые отсутствовали в исходном дифториде никеля. Наиболее вероятным объяснением наличия сигнала ЭПР следует считать появление  $Ni(III)$  при хлорировании  $NiF_2$ .

Механизм хлорирования дифторида никеля можно представить следующим образом. При взаимодействии происходит внедрение хлора в решетку  $NiF_2$  с компенсацией заряда катиона за счет перехода части  $Ni(II)$  в  $Ni(III)$ . Трехвалентный никель существует в виде нестойких промежуточных комплексов типа  $NiF_2Cl$  или  $NiCl_2F$ , способных образовывать твердые растворы с  $NiF_2$ . Каталитический характер процесса, вероятно, связан со способностью комплексов  $Ni(III)$  генерировать атомарный хлор. Роль металлических никеля или платины, присутствие которых необходимо в зоне реакции, по-видимому, состоит в поддержании определенной концентрации атомарных частиц, тогда как кварц способствует их рекомбинации. Кроме того, не исключено, что никель и платина сами участвуют в образовании комплексов, генерирующих атомарный хлор. Предложенная модель объясняет известный факт каталитической активности дифторида

никеля в реакциях фторирования, которая, возможно, связана с возникновением на поверхности кристаллов  $NiF_2$  каталитических центров, содержащих  $Ni(III)$ , способных генерировать атомарный фтор.

При обсуждении способности дифторидов 3 d-элементов к реакциям окисления-восстановления и замещения мы пришли к выводу, что на возможность замены фтора на другой ион (кислород, серу, галоген) влияет способность центрального иона к изменению состояния окисления. Во всех исследованных реакциях относительно легкое превращение дифторидов хрома и железа в сульфиды, оксофториды и т.д. происходит с одновременным повышением состояния окисления катиона. В случае ионов марганца, кобальта и никеля, для которых состояние окисления (II) является более характерным, чем (III), превращения дифторидов в рассмотренных реакциях происходят значительно труднее, и в некоторых случаях требуется создание условий для понижения термодинамического потенциала системы. Следует отметить, что в этих реакциях также наблюдается тенденция к переходу  $M(II) \rightarrow M(III)$ . Примерами могут служить реакции с хлором и кислородом. Как уже отмечалось, каталитическое хлорирование дифторидов связано с образованием метастабильных промежуточных комплексов, содержащих  $M(III)$ . Взаимодействие с кислородом, как правило, протекает только в присутствии воды, связывающей фтор в молекулу  $HF$ , которая обладает высокой энергией образования. Это сдвигает реакцию в сторону образования оксофторидов, в которых ион металла находится в трехвалентном состоянии. Существенное значение имеет и то обстоятельство, что оксофториды, являясь кристаллохимическими аналогами дифторидов, образуют с ними твердые растворы. Следовательно, замещение однозарядного иона фтора на двухзарядный



ион кислорода происходит без значительной деформации исходной кристаллической решетки дифторидов.

При рассмотрении способности к изменению состояния окисления в ряду 3 d-элементов мы исходили из того, что устойчивость той или другой электронной конфигурации является суммарным результатом действия нескольких факторов: потенциалов ионизации атомов металла, электронного строения ионов, обменных взаимодействий. Возрастание устойчивости изоструктурных<sup>ж)</sup> дифторидов в ряду  $\text{CrF}_2 \rightarrow \text{NiF}_2$  находится в соответствии с увеличением потенциалов ионизации атомов в том же ряду. Однако, на эту общую тенденцию накладываются признаки немонотонных изменений реакционной способности, связанные с различной стабилизацией электронных структур, которые проявляются в особой устойчивости дифторида марганца. Действительно, во всех исследованных реакциях свойства дифторида марганца аналогичны тем, которые проявляют дифториды кобальта и никеля, и отличаются от свойств дифторидов хрома и железа. По-видимому, относительная инертность  $\text{MnF}_2$  определяется стабильностью полузаполненной 3 d-оболочки  $\text{Mn}(\text{II})$ , что находится в соответствии с имеющимися представлениями об устойчивости электронной конфигурации  $t_{2g}^3 e_g^2$ .

#### ГИДРАТЫ ТРИФТОРИДОВ И СМЕШАННО-ВАЛЕНТНЫХ ФТОРИДОВ. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ.

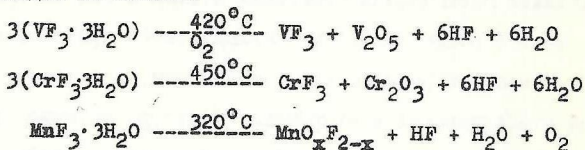
Изучение термолитических реакций, а также идентификацию исходных продуктов и продуктов разложения проводили термogrавиметрическим, рентгенофазовым, химическим и ИК-спектро-

<sup>ж)</sup> При обсуждении мы не учитывали искажения в структуре  $\text{CrF}_2$ , связанного с эффектом Яна-Теллера.

скопическим методами анализов.

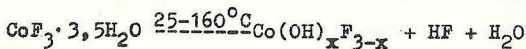
### Термолиз гидратов трифторидов,

Продукты термолиза гидратов трифторидов ванадия, хрома, марганца исследовались при температурах, соответствовавших окончанию процесса дегидратации. Разложение  $\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  было исследовано более подробно, в температурном интервале 25–1000°C, а также при действии на него влажного аргона и фтористого водорода. Разложение гидратов трифторидов на воздухе проходит по схемам:



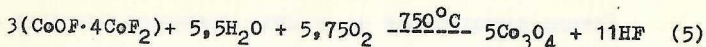
Дегидратация  $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  сопровождается их гидролитическим разложением, приводящим к образованию смесей трифторидов и окислов. В случае  $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  проявляется тенденция перехода в характерное для марганца двухвалентное состояние. Поэтому при разложении  $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образуется фаза со структурой рутила, являющаяся продуктом частичного восстановления Mn (III) и представляющая собой твердый раствор переменного состава оксофторида в дифториде.

Разложение гидрата трифторида кобальта при нагревании до 160°C проходит так же, как при хранении его на воздухе. Одновременно наблюдаются два процесса: процесс восстановления Co (III) до Co (II) и процесс гидролиза, который приводит к образованию гидроксофторидов переменного состава  $\text{Co}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$

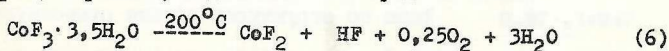


При повышении температуры до 300°C получается твердый раствор, имеющий структуру рутила, состава  $\text{CoOF} \cdot 4\text{CoF}_2$ . Гид-

ролиз твердого раствора и частичное окисление двухвалентного кобальта до соотношения Co (II): Co (III)= 1:2 сопровождается образованием кобальтовой шпинели по схеме:



При нагревании во влажном аргоне до 500°C и выше окисления Co (II) не происходит, поэтому продуктами реакции являются  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$ . Нагревание в токе фтористого водорода до 200°C приводит к полному превращению  $\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CoF}_2$ , при котором, вероятно, выделяется кислород по схеме:



Условия образования и термолиз гептагидратов смешанно-валентных фторидов 3 d-элементов.

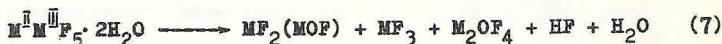
Синтез  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . С целью определения оптимальных условий образования гептагидратов смешанно-валентных фторидов 3d-элементов было проведено исследование взаимной растворимости в системе  $\text{NiF}_2\text{-FeF}_3\text{-H}_2\text{O}$  методом изотермической растворимости при 0°C. Ранее эти фториды были получены препаративными методами. Растворимость их не определялась.

Обнаруженные в системе три фазовых поля отвечают соединениям  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Область существования исходных компонентов чрезвычайно мала. Из трех соединений самой низкой растворимостью, равной 0,7%, обладает  $\text{NiFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость его минимальна при стехиометрическом соотношении компонентов. Полученные данные мы использовали при синтезе ряда гептагидратов  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , где M (II) - Mn, Fe, Co, Ni; M (III) - V, Cr, Mn, Fe.

Термолиз  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Для трех гидратов фторидов, содержащих общий трехвалентный катион Fe (III) и двухвалентные Fe (II), Co (II) и Ni (II)

были поэтапно исследованы процессы, происходящие при их термическом разложении на воздухе, во влажном аргоне и фтористом водороде.

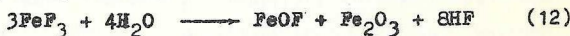
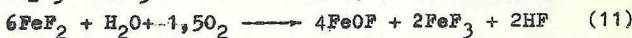
Начало дегидратации на воздухе одинаково для трех соединений и проходит с отщеплением 5 молекул воды и образованием дигидратов  $M^{II}M^{III}F_5 \cdot 2H_2O$ . При повышении температуры до  $300^\circ C$  одновременно удаляется оставшаяся вода и начинается гидролиз. Гидролитическое разложение приводит к появлению фазы со структурой рутила. При разложении солей  $FeFeF_5 \cdot 7H_2O$  и  $CoFeF_5 \cdot 7H_2O$  фаза со структурой рутила существует совместно с двумя другими фазами, которые на рентгенограммах дают отражения, аналогичные  $FeF_3$  и, вероятно,  $Fe_2OF_4$ . Процесс их образования может быть представлен схемой:



При разложении соли  $NiFeF_5 \cdot 7H_2O$  фаза со структурой рутила не содержит примеси  $FeF_3$  и  $Fe_2OF_4$  и представляет собой твердый раствор переменного состава оксофторидов в дифториде никеля. Происходящие при дальнейшем нагревании процессы определяются способностью двухвалентных ионов  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$ ,

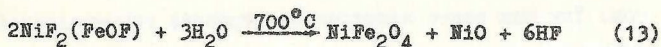
$Ni(II)$  изменять состояние окисления. Так, при разложении гептагидрата смешанно-валентного фторида железа окисление всего  $Fe(II)$ , входящего в состав продуктов, образование которых представлено схемой (7), и гидролиз этих продуктов приводит к образованию  $\downarrow -Fe_2O_3$ .

Таким образом, процессы в интервале  $300-700^\circ C$  могут быть представлены схемами:  $2FeOF + H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 2HF$  (8)



При разложении  $\text{CoFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  также наблюдаются процессы ( 8,9 10, 12 ) однако, гидролиз твердого раствора сопровождается частичным окислением  $\text{Co}$  (II) до  $\text{Co}$  (III), так что продуктами являются две шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которые при длительном нагревании взаимодействуют друг с другом и образуют одну шпинель состава  $\text{CoCo}_{0,5}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}^{\text{III}}\text{O}_4$ .  $\text{Ni}$  (II) при термолизе  $\text{NiFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  не окисляется, поэтому результатом гидролиза твердого раствора

$\text{NiF}_2(\text{FeOF})$  являются два окисла  $\text{NiO}$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , взаимодействие которых определяет появление шпинели  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Суммарный процесс ее образования может быть представлен схемой:



Отсутствие кислорода при термолизе гептагидратов во влажном аргоне в значительной мере сказывается на характере разложения солей  $\text{FeFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Гидролиз твердого раствора  $\text{FeF}_2(\text{FeOF})$  до  $\text{FeO}$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и одновременное частичное окисление  $\text{Fe}$  (II) парами воды приводит к образованию шпинели состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Поскольку окисление

$\text{Co}$  (II) до  $\text{Co}$  (III) не происходит, результатом гидролиза твердого раствора  $\text{CoF}_2(\text{FeOF})$  является смесь шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и окисла  $\text{CoO}$ . Разложение соли  $\text{NiFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  во влажном аргоне принципиально ничем не отличается от разложения на воздухе.

Представленные результаты послужили основой для разработки нового способа получения двойных окислов со структурой шпинели, имеющих большое значение для производства ферритов, на который нами было получено авторское свидетельство.

При попытке получения смешанно-валентных фторидов  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5$  путем обезвоживания гептагидратов нагреванием в сухом фтористом водороде было обнаружено, что все три исследованные соли

при 600°C разлагаются на смеси соответствующих дифторидов с трифторидом железа. В исследованной нами методом ДТА системе  $\text{NiF}_2 - \text{FeF}_3$  не было обнаружено образования соединений.

Термическая устойчивость  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и корреляция с электронным строением ионов металлов. Термогравиметрический анализ показал, что так же, как и в рассмотренных случаях, на первой стадии дегидратации всех исследованных соединений, кроме тех, которые содержали  $\text{Cr}$  (III), происходит образование дигидратов  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Существует закономерность, состоящая в повышении температур начала дегидратации и начала разложения в ряду  $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Ni(II)}$  для всех трехвалентных ионов. Так как ранее электронное строение гептагидратов не обсуждалось, нами сделана попытка, исходя из особенностей кристаллической структуры, установить зависимость между их устойчивостью и электронным строением. Общими структурными элементами гептагидратов являются октаэдры  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  и  $[\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ . Образование октаэдров двух типов, вероятно, можно объяснить тем, что фтор, несущий больший отрицательный заряд, группируется вокруг более положительно заряженного  $\text{M}$  (III), а полярные молекулы воды координируются менее заряженным  $\text{M}$  (II). В промежуточном продукте дегидратации  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - дигидрате  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{M}$  (III) окружен только ионами фтора, а  $\text{M}$  (II) - четырьмя ионами фтора и двумя молекулами воды. Это дает основание предположить, что дегидратация затрагивает в основном координационную сферу  $\text{M}$  (II), и термическая устойчивость гептагидратов преимущественно определяется электронным строением иона  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ .

Известно, что у гексаакваионов двухвалентных марганца, железа, кобальта и никеля основное состояние является высокоспиновым. Энергия стабилизации кристаллическим полем равна

нулю для Mn (II) и будет расти с увеличением числа электронов на  $t_{2g}$ -уровне, т.е. в ряду Mn(II)→Ni(II). Как видно из рис.

3, температуры начала дегидратации линейно следуют порядку увеличения относительных ЭСКП.

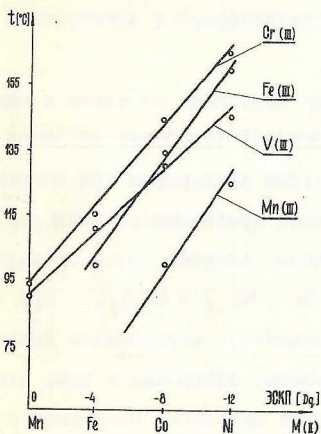


Рис. 3. Корреляция термической устойчивости  $M^{II}M^{III}F_5 \cdot 7H_2O$  с ЭСКП.

Таким образом, термическая устойчивость исследованных соединений по отношению к процессу дегидратации достаточно строго определяется строением ионов  $[M^{II}(OH_2)_6]^{2+}$  и следует изменениям энергий стабилизации кристаллическим полем.

### ВЫВОДЫ

I. Изучена сравнительная способность к реакциям окисления-восстановления и замещения при гидролизе, взаимодействии с кислородом, серой, сероводородом, окисью азота, хлором и бромом в ряду кристаллических дифторидов хрома, марганца, железа, кобальта, никеля. Предложена модель, объясняющая механизм каталитической активности  $NiF_2$  в реакциях фторирования и хлорирования. Различия в окислительно-восстановительных

свойствах ди- и трифторидов 3d-элементов показаны также при исследовании дегидратации и термического разложения в разных средах соответствующих гидратных форм трифторидов и смешанно-валентных фторидов типа  $M^{II}M^{III}F_5 \cdot 7H_2O$ . Найдены зависимости, связывающие химические свойства простых и смешанно-валентных фторидов 3d-элементов с их кристаллическим и электронным строением.

2. Установлено, что дифториды марганца, кобальта и никеля, полученные методом высокотемпературной обработки во фтористом водороде, не взаимодействуют с сухим кислородом при нагревании до  $1000^\circ C$ .  $CrF_2$  количественно присоединяет кислород до  $CrO_2F_2$ . Гидролиз парами воды (влажный аргон) приводит к образованию окислов  $MO$  ( $M - Mn, Co, Ni$ ) и  $Cr_2O_3$ . При термоллизе дифторидов на воздухе проявляется конкуренция гидролитического и окислительного процессов, состоящая в том, что в случае дифторидов  $CrF_2$  и  $FeF_2$  процесс окисления опережает процесс гидролиза, а в случае  $MnF_2$  и  $CoF_2$  они идут одновременно.

3. Впервые обнаружено, что при нагревании в атмосфере хлора и брома дифториды марганца, кобальта и никеля образуются соответствующие галогениды  $MF_2$ . Взаимодействие дифторидов хрома и железа с галогенами проходит с одновременным окислением  $Cr(II)$  и  $Fe(II)$  так, что продуктами являются смеси  $MF_3$  и  $MF_2$ . Предложена модель, раскрывающая механизм реакции дифторидов марганца, кобальта и никеля с галогенами. Процесс проходит через образование метастабильных промежуточных комплексов, содержащих  $M(III)$ . Модель использована для объяснения механизма каталитической активности дифторида никеля в реакциях фторирования, которая, возможно, связана с возникновением каталитических центров, содержащих  $Ni(III)$ ,



способных генерировать атомарный фтор.

4. Показано, что в отличие от известных данных, все исследованные дифториды инертны в атмосфере сероводорода при нагревании до  $300^{\circ}\text{C}$ . В парах серы дифториды марганца, кобальта, никеля превращаются в сульфиды  $\text{MS}$ , а дифториды хрома и железа количественно переходят в  $\text{M}_2\text{S}_3$ . В атмосфере окиси азота дифториды марганца, кобальта и никеля инертны при нагревании до  $700^{\circ}\text{C}$ , а  $\text{CrF}_2$  и  $\text{FeF}_2$  образуют смеси полуторных окислов с соответствующими трифторидами. На основании полученных данных сделано заключение, что вероятность замещения фтора в дифторидах 3d-элементов связана со способностью центрального иона к изменению состояния окисления.

5. Дегидратация гидратов трифторидов V и Cr при нагревании на воздухе сопровождается их гидролитическим разложением, приводящим к образованию смесей  $\text{VF}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , и соответственно  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В случае гидратов трифторидов марганца и кобальта разложение проходит с образованием фазы со структурой рутила, являющейся продуктом их частичного восстановления и представляющей собой твердый раствор  $\text{MO}_x\text{F}_{2-x}$ . Разложение  $\text{CoF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре проходит с частичным восстановлением Co(III) до Co(II) и образованием гидроксофторидов  $\text{Co}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ .

6. На примере исследования методом изотермической растворимости системы  $\text{NiF}_2 - \text{FeF}_3 - \text{H}_2\text{O}$  определены условия образования изоструктурных гептагидратов смешанно-валентных фторидов  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что в системе образуется только одно соединение, содержащее два 3d-элемента в различных степенях окисления, состава  $\text{NiFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Высказано предположение, что предпочтительное образование таких соединений в аналогичных системах определяется стабильностью их кристаллической

структуры и связано с тем, что, существуя в широком диапазоне концентраций образующих эти соли компонентов, их гептагидраты обладают минимальной растворимостью..

7. Исследованы процессы, сопровождающие дегидратацию и разложение гидратов смешанно-валентных фторидов типа  $M^{II}M^{III}F_5 \cdot 7H_2O$ , где M (II) - Mn, Fe, Co, Ni, а M (III) - V, Cr, Mn, Fe

Показано, что стадиями термолитиза всех исследованных соединений является дегидратация до  $M^{II}M^{III}F_5 \cdot 2H_2O$  (кроме солей, содержащих Cr (III)) и разложение до смесей окислов на воздухе или до смесей  $MF_2$ ,  $FeF_3$ , где M (II) - Fe, Co, Ni во фтористом водороде. На примере гидратов  $M^{II}Fe^{III}F_5 \cdot 7H_2O$ , где M (II) - Fe, Co, Ni) установлено, что различия в характере их разложения определяются свойствами составляющих их ди- и трифторидов и их взаимным влиянием.

8. Разработан способ получения мелкодисперсных, прессующихся в магнитную керамику, обладающих стехиометрическим составом  $M^{II}M^{III}O_{3,5}M^{III}I_{5,5}O_4$  двойных окислов со структурой шпинели путем разложения гидратов фторидов  $M^{II}M^{III}F_5 \cdot 7H_2O$ , где M (II) - Fe, Co, а M (III) - Fe, Mn, Cr, Al, Ga. Рекомендован способ получения шпинелей  $M_3O_4$  разложением фторидов  $CoF_2$ ,  $FeF_2$ ,  $CoF_2 \cdot 4H_2O$ ,  $FeF_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CoF_3 \cdot 3,5H_2O$ .

9. На основании экспериментальных данных установлен нерегулярный характер изменения способности дифторидов к реакциям окисления и замещения в ряду 3d-элементов, найдена корреляция между химическими свойствами фторидов, потенциалами ионизации и особенностями электронного строения центральных ионов. Высказано предположение о том, что характер термического разложения гептагидратов смешанно-валентных фторидов 3d-элементов в существенной степени определяется значениями энергий стабилизации ионов кристаллическим полем лигандов.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Жигарновский Б.М.  
"Исследование процесса термического разложения  $\text{CoF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ". Ж.Н.Х., 1974, 19, №II, с.2913-2917.
2. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Жигарновский Б.М., Циклаури Ц.Г. "Химические свойства фторидов  $\text{Zd}$ -переходных элементов". Тезисы IV Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов. (Душанбе, 1975 г.), с.127.
3. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Жигарновский Б.М.  
"Исследование термического разложения  $\text{M}^{\text{II,III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^{\text{II}}$  - Fe, Co, Ni". Неорганические материалы, 1976, 12, № 10, с.1804-1808.
4. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Жигарновский Б.М.,  
"Исследование фторидов  $\text{Zd}$ -переходных элементов", Тезисы V Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов. (Душанбе, 1978 г.), с.133.
5. Ипполитов Е.Г., Жигарновский Б.М., Трипольская Т.А.  
"Способ получения двойных оксидов". Авторское свидетельство № 61719 от 7, IV. 78.
6. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Жигарновский Б.М.,  
"О взаимодействии дифторида никеля с хлором". Ж.Н.Х., 1978, 23, №6, с. 1672-1673
7. Циклаури Ц.Г., Ипполитов Е.Г., Жигарновский Б.М., Трипольская Т.А. "Химические свойства фторидов железа". Известия АН ГССР, серия химическая, 1979, 5, №1, с.7-12.
8. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Жигарновский Б.М.  
"Исследование фторидов  $\text{Zd}$ -переходных элементов". Ж.Н.Х., 1979, 24, №2, с. 539-541.
9. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Первов В.С., Трипольская Т.А. Горгораки В.И., Малюсов В.А. "Высокотемпературные исследова-

дования низших фторидов хрома". Ж.Н.Х., 1979, 24, №12,  
с. 3191-3197.

10. Ишполитов Е.Г., Трипольская Т.А. "Условия образования и  
термического разложения гептагидратов двойных фторидов  
3d-переходных элементов". Ж.Н.Х., 1980, 25, №3, с.775-779.

*Ишполитов*

Подписано к печати 18 09.80 г.

Объем 1,75. Тир. 100. Зак. 37

Офсетное производство 3-й типографии  
издательства "Наука"

Москва К-45, ул. Жданова, 12/1