

9 $\frac{02 - 1}{2983 - X}$

На правах рукописи

ГОРЯЧЕВА ТАТЬЯНА ВАЛЕНТИНОВНА

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ФТОРИДОВ
МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ С ПОМОЩЬЮ
ГИДРОДИФТОРИДА АММОНИЯ**

05.17.02. - Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА - 2002

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Фториды переходных металлов IV группы Периодической системы интересны как в практическом, так и в теоретическом отношении. Многие из них – промежуточные вещества при получении металлов, компоненты различных материалов. В научном отношении большое значение имеют многочисленные комплексные фториды, образуемые переходными металлами в различных степенях окисления. По этим причинам методы синтеза фторидов переходных металлов продолжают занимать определенное место в работах последних лет.

Развитие процессов фторирования идет по пути совершенствования реакций с участием фтора, фтористого водорода и фтористоводородной кислоты, применения разнообразных методов физической активации реакций фтора и газообразных фторидов. Однако в заводской практике сравнительно малое внимание уделяется таким в общем уже традиционным фторирующим реагентам, как гидродифторид аммония.

Гидродифторид аммония отличается тем, что в обычных условиях представляет собой твердое вещество, плавящееся при низкой температуре и обладающее довольно высокой реакционной способностью, которая может превосходить свойственную безводному фтористому водороду и фтористоводородной кислоте.

Довольно широко исследованы реакции гидродифторида аммония с оксидами, сложными оксидами, металлатами, некоторыми природными минералами, с оксидными рудами и концентратами. Сравнительно интенсивно проводятся разработки фторидной технологии переработки ильменитовых и цирконовых концентратов. В меньшей степени изучены реакции гидродифторида аммония с хлоридами металлов и почти совсем не изучены процессы взаимодействия с простыми веществами. До нашей работы не были исследованы, в частности, реакции гидродифторида аммония с металлами IV группы Периодической системы - титаном, цирконием и гафнием, а также с

представителями непереходных элементов той же группы – оловом и свинцом. Более того, и свойства дифторида олова как реагента, его поведение при фторировании металлического олова и при взаимодействии с другими веществами оказались недостаточно освещенными. В то же время фторирование металлов может представлять и практический интерес, например, для регенерации этих металлов из различных отходов.

Цель работы состояла в изучении реакций гидродифторида аммония с металлами IV группы, разработке на их основе новых методов синтеза фторидов металлов и использовании изученных реакций для решения некоторых практических задач.

В работе решались и отдельные задачи более узкого плана. В частности, разработан метод производства трифторида скандия из его оксида и гидродифторида аммония, изучены некоторые реакции дифторида олова, рассмотрены реакции дифторида олова с металлами III и V групп и их фторидами. Все они тесно связаны с достижением основной цели исследования и одновременно имели практическую направленность.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование взаимодействия металлов IV группы Периодической системы с гидродифторидом аммония. На основе изученных реакций разработаны новые методы синтеза фторидов металлов IV группы и скандия. Определена энтальпия образования дифторида олова, рассчитаны термодинамические характеристики реакций взаимодействия дифторида олова с некоторыми металлами и их оксидами. Изучены свойства дифторида олова, его взаимодействие с простыми веществами и показано, что дифторид олова может являться окислителем и использоваться для синтеза некоторых фторидов.

Практическая значимость. Разработаны и проверены новые методы получения тетрафторида гафния из металлургических отходов, новый двухстадийный метод получения дифторида олова непосредственно из металла, а также новые методы получения трифторида скандия. Предложено использовать реакцию с

гидродифторидом аммония для извлечения циркония из металлургических отходов. Предложены новые методы получения тетрафторида титана и пентафторида тантала с использованием дифторида олова.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 1998 г.), 10 Симпозиуме по химии неорганических фторидов (г. Москва, 1998 г.).

Публикации работы. По материалам диссертационной работы опубликованы 5 статей и тезисы 2-х докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц, 21 рисунок и библиографический список из 195 наименований.

Глава 1. Литературный обзор. Обобщены и проанализированы сведения о фторидах титана, циркония, гафния, олова и свинца, фторидах аммония. В литературе отсутствует описание реакций взаимодействия гидродифторида аммония с простыми веществами, хотя они могут быть вполне вероятны и использованы для синтеза фторидов. Отсутствуют точные литературные данные по энтальпии образования дифторида олова. Сведения о самом дифториде олова неполны и не позволяют судить о нем как о фторирующем реагенте.

Глава 2. Методическая часть. В работе использовали следующие методы: рентгенофазовый анализ, термогравиметрию, калориметрию, денсиметрию, измерение равновесной растворимости и равновесия гидролиза. Для гравиметрических измерений использовали торсионные весы ВТ - 500 (масса навесок 50-100 мг, точность взвешивания 1мг). Скорость повышения температуры составляла 4 - 6 К/мин. Рентгенофазовый анализ проводили на аппарате ДРОН-3М с медной трубкой. Рабочая длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Измерение плотностей жидкостей и твердых веществ проводили пикнометрическим методом.

Глава 3. Разработка методов синтеза фторидов переходных металлов. В табл. 1 приведены термодинамические характеристики реакций Ti, TiO₂, Zr, ZrO₂, Hf, HfO₂, Sc, Sc₂O₃ с HF и NH₄HF₂.

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций Ti, TiO₂, Zr, ZrO₂, Hf, HfO₂, Sc, Sc₂O₃ с HF и NH₄HF₂

Уравнения реакций	ΔH°_{298} , кДж/моль М	ΔG°_{298} , кДж/моль М
$Ti_{(г)} + 4HF_{(г)} \rightarrow TiF_{4(г)} + 2H_{2(г)}$	-1009	-967
$Ti_{(к)} + 3HF_{(г)} \rightarrow TiF_{3(к)} + 3/2H_{2(г)}$	-621	-541
$Zr_{(к)} + 4HF_{(г)} \rightarrow ZrF_{4(к)} + 2H_{2(г)}$	-827	-717
$Hf_{(к)} + 4HF_{(г)} \rightarrow HfF_{4(к)} + 2H_{2(г)}$	-846	-737
$Sc_{(к)} + 3HF_{(г)} \rightarrow ScF_{3(к)} + 3/2H_{2(г)}$	-835	-750
$Ti_{(к)} + 3NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_2TiF_6(к) + NH_3(г) + 2H_2(г)$	-355	
$Ti_{(к)} + 2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow TiF_4(г) + 2NH_3(г) + 2H_2(г)$	-45.5	-250
$Ti_{(к)} + 3/2NH_4HF_{2(г)} \rightarrow TiF_3(к) + 3/2NH_3(г) + 3/2H_2(г)$	-305	-413
$Zr_{(к)} + 7/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_3ZrF_7(к) + 1/2NH_3(г) + 2H_2(г)$	-591	-661
$Zr_{(к)} + 3NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_2ZrF_6(к) + NH_3(г) + 2H_2(г)$	-546	-640
$Zr_{(к)} + 5/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow NH_4ZrF_5(к) + 3/2NH_3(г) + 2H_2(г)$	-483	-550
$Zr_{(к)} + 2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow ZrF_4(г) + 2NH_3(г) + 2H_2(г)$	-405	-546
$Hf_{(к)} + 7/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_3HfF_7(к) + 1/2NH_3(г) + 2H_2(г)$	-695	
$Hf_{(к)} + 3NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_2HfF_6(к) + NH_3(г) + 2H_2(г)$	-615	
$Hf_{(к)} + 5/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow NH_4HfF_5(к) + 3/2NH_3(г) + 2H_2(г)$	-536	
$Hf_{(к)} + 2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow HfF_4(г) + 2NH_3(г) + 2H_2(г)$	-425	-566
$Sc_{(к)} + 3NH_4HF_{2(к)} \rightarrow (NH_4)_3ScF_6(к) + 3/2H_2(г)$	-690	
$Sc_{(к)} + 2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow NH_4ScF_4(к) + NH_3(г) + 3/2H_2(г)$	-611	
$Sc_{(к)} + 3/2NH_4HF_{2(к)} \rightarrow ScF_3(к) + 3/2NH_3(г) + 3/2H_2(г)$	-419	
$TiO_{2(к)} + 4HF_{(г)} \rightarrow TiF_4(г) + 2H_2O_{(г)}$	-95	11

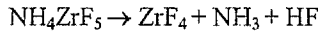
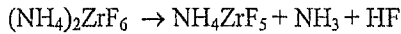
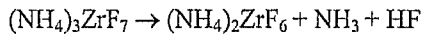
$ZrO_{2(k)} + 4HF_{(r)} \rightarrow ZrF_{4(k)} + 2H_2O_{(r)}$	-298	-132
$HfO_{2(k)} + 4HF_{(r)} \rightarrow HfF_{4(k)} + 2H_2O_{(r)}$	-300	-133
$1/2Sc_2O_{3(k)} + 3HF_{(r)} \rightarrow ScF_{3(k)} + 3/2H_2O_{(r)}$	-244	-184
$TiO_{2(k)} + 3NH_4HF_{2(k)} \rightarrow (NH_4)_2TiF_{6(k)} + NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	105	
$TiO_{2(k)} + 2NH_4HF_{2(k)} \rightarrow TiF_{4(r)} + 2NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	327	182
$ZrO_{2(k)} + 7/2NH_4HF_{2(k)} \rightarrow (NH_4)_3ZrF_{7(k)} + 1/2NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	6	
$ZrO_{2(k)} + 3NH_4HF_{2(k)} \rightarrow (NH_4)_2ZrF_{6(k)} + NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	60	
$ZrO_{2(k)} + 5/2NH_4HF_{2(k)} \rightarrow NH_4ZrF_{5(k)} + 3/2NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	114	
$ZrO_{2(k)} + 2NH_4HF_{2(k)} \rightarrow ZrF_{4(k)} + 2NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	124	39
$HfO_{2(k)} + 7/2NH_4HF_{2(k)} \rightarrow (NH_4)_3HfF_{7(k)} + 1/2NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	-61	
$HfO_{2(k)} + 3NH_4HF_{2(k)} \rightarrow (NH_4)_2HfF_{6(k)} + NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	19	
$HfO_{2(k)} + 5/2NH_4HF_{2(k)} \rightarrow NH_4HfF_{5(k)} + 3/2NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	98	
$HfO_{2(k)} + 2NH_4HF_{2(k)} \rightarrow HfF_{4(k)} + 2NH_{3(r)} + 2H_2O_{(r)}$	121	37
$Sc_2O_{3(k)} + 3NH_4HF_{2(k)} \rightarrow 2ScF_{3(k)} + 3NH_{3(r)} + 3H_2O_{(r)}$	72	-54

Из представленных в табл. 1 расчетов видно, что реакции фторирования металлов гидродифторидом аммония термодинамически вероятны. Экспериментальное исследование реакций фторирования металлов IV группы гидродифторидом аммония показало, что эти металлы действительно подвергаются фторированию и при определенных условиях могут быть превращены во фториды. Продуктами фторирования являются фторометаллаты аммония. Степень окисления циркония и гафния в них составляет 4+, титана 3+, хотя термодинамически возможно и образование фторотитанатов(IV).

Титан, в отличие от циркония и гафния, подвергается фторированию только в жестких условиях (фторирование проводили в условиях стесненного выхода газообразных продуктов реакции). Полное фторирование металла возможно при 300 °С и трехкратном избытке фторирующего реагента. Разложение продуктов фторирования на воздухе при температурах выше 150 °С сопровождалось окислением металла и пиролизом. В изотермических условиях разложение

продуктов фторирования протекает уже при 150 °С с образованием NH_4TiF_4 . Образование фторотитаната(III) знаменательно тем, что открывает сравнительно простой метод синтеза трифторида титана, получаемого обычно путем длительного фторирования металла при 600-700 °С смесью HF и H_2 .

Исследовано взаимодействие металлического циркония с гидродифторидом аммония и установлено, что фторирование металла идет уже при 100 °С с образованием фтороцирконатов аммония, продуктом разложения которых является ZrF_4 . В изотермических условиях при 240 °С продуктом фторирования является NH_4ZrF_5 . Процесс фторирования может быть описан следующими уравнениями:



Предложено использовать эту реакцию для регенерации циркония из металлургических отходов.

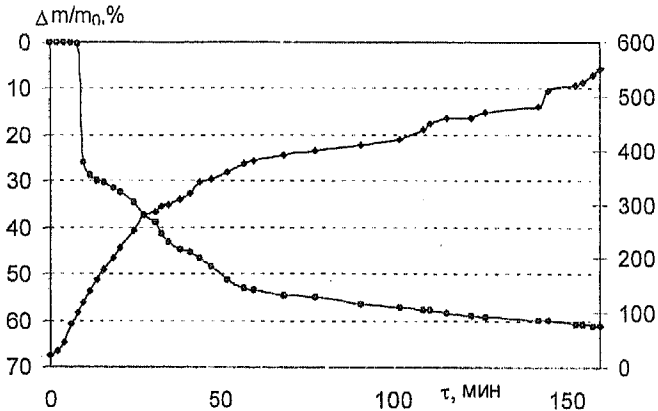


Рис. 1. Термогравиметрическая кривая смеси $\text{Zr} + 3.94 \text{NH}_4\text{HF}_2$

Аналогично ведет себя и гафний, хотя специальных исследований по взаимодействию чистого металла проведено не было, оказалось возможным

исследовать извлечение гафния из отходов с использованием на первой стадии фторирования гидродифторидом аммония.

При получении гафния по одному из новых методов наряду с чистым металлом получается сплав, содержащий 90-92 мас. % Hf, 6-7 мас. % Fe, 2-3 мас. % Ca. Он выделяется в виде крупных кусков неправильной формы, которые с трудом растворяются в минеральных кислотах. Продуктами взаимодействия сплава были гептафторогафнат аммония, гексафтороферрат аммония и фторид кальция. Выщелачивание продуктов фторирования проводили водой (Т:Ж=1:10). При оптимальных для извлечения гафния условиях 75-80 % железа не переходило в раствор и оставалось в твердом остатке вместе с CaF_2 . Концентрация железа после выщелачивания составляла 2.0 – 2.3 г/дм³.

Отношение реагентов	1.5	2	3	5	6	10
Извлечение Hf, %	83	87	96	94	88	40
Концентрация $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, г/дм ³	5.4	6.0	7.2	7.1	5.9	2.2

Гептафторогафнат аммония и гексафтороферрат аммония – изоструктурные соединения. Однако нами была предпринята попытка провести очистку гафния и железа методом изогидрической кристаллизации. Установлено, что основная часть железа кристаллизуется на первой стадии вместе с некоторой частью $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$. Концентрация железа в растворе после первой кристаллизации снижается в 20 раз и составляет около 0.1 г/дм³. Вторая кристаллизация вызвала снижение концентрации железа в растворе еще на два порядка – до $2 \cdot 10^{-3}$ г/дм³. В результате всех операций достигался суммарный коэффициент очистки гафния от железа равный примерно 1000, а концентрация железа в полученных на конечной стадии кристаллах снижалась до менее $2 \cdot 10^{-3}$ мас. %. То, что фторидные растворы могут быть использованы для простой и эффективной очистки гафния от примеси железа является немаловажным фактом.

Несмотря на принципиальную ясность того, какие процессы необходимы для переработки гептафторогафната в тетрафторид гафния (для дальнейшего получения металла) или в диоксид гафния (для керамики), каждый из них требует

проверки и доработки. Так, при термическом разложении гексафторогафната аммония до тетрафторида необходимо решить проблему полного удаления аммония, например тем же путем, который был использован при синтезе трифторида скандия. Результаты, полученные при очистке гафния, были использованы для разработки синтеза фторида скандия. Трифторид скандия используют для кальциетермического восстановления до металла, исходным соединением для получения трифторида чаще всего является оксид. При фторировании гидродифторидом аммония реакционная масса загустевала, что затрудняло проведение процесса в больших масштабах. Этот способ позволял получать трифторид скандия с низким содержанием кислорода, но с полным переходом во фторид примесей всех металлов. Фторирование фтористоводородной кислотой легче поддается регулированию благодаря простоте перемешивания и охлаждения. Способ давал возможность получать продукт не только с минимальным содержанием кислорода, но и обеспечивал очистку от некоторых металлов. Еще больший эффект очистки достигался, если оксид сначала растворяли в соляной кислоте. Данные по содержанию примесей в исходном оксиде и полученном фториде приведены ниже ($\cdot 10^3$ мас. %).

Примесь	Va	Fe	Ni	Y	Yb
Содержание в оксиде	5	1	7	20	6
Содержание во фториде	0.5	0.4	0.5	5	2

Недостаток этого способа – образование фторидно-хлоридных маточных растворов, из которых затруднена регенерация фтористоводородной кислоты.

Нами также был разработан способ очистки загрязненного трифторида скандия от примесей. Исходный фторид распульповывали в том или ином растворе на основе фтористоводородной кислоты ос.ч., перемешивали пульпу при нагревании, подвергали центрифугированию, сушке и прокаливанию в токе фтора. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты анализа трифторида скандия

Метод обработки	Содержание примесей $\cdot 10^{-3}$ мас. %						
	Al	Cu	Fe	Mg	Si	Y	Yb
Исходный фторид	0.8	0.5	1.0	1.5	4.5	<2	5
HF+C ₂ H ₅ OH	1.0	<0.5	0.85	1.0	<2	<1	<1
HF+HCl	1.0	<0.5	0.7	4	<2	<1	<1
HF+H ₂ C ₂ O ₄	0.2	<0.5	<0.5	<1	<0.1	<1	<1
HF	0.1	<0.5	<0.5	<1	<0.1	<1	<1

Как видно из табл. 2, наибольший аффинажный эффект был достигнут в случае фтористоводородной кислоты.

Результаты, полученные при синтезе и очистке трифторида скандия, позволяют прогнозировать, что и другие труднорастворимые фториды металлов могут быть подвергнуты тонкой очистке путем промывки во фтористоводородной кислоте квалификации ос. ч.

Глава 4. Разработка методов синтеза SnF₂. Несмотря на то, что дифторид олова впервые был получен еще во времена Менделеева и несколько десятилетий тому назад выпускался в промышленных масштабах, его синтез и сегодня проводится из водных растворов и сопряжен с рядом трудностей, обуславливающих низкий выход и относительно высокую стоимость. Специфика технологии олова и его соединений такова, что первичным продуктом переработки является металл, из которого получают дихлорид, а уже из дихлорида – SnO или другие соединения, причем выход в готовые продукты падает по мере увеличения числа стадий переработки из-за высокой растворимости многих соединений Sn(II), склонности Sn(II) окисляться до Sn(IV) атмосферным кислородом и гидролизаться. Поэтому представлялось целесообразным разработать новые методы синтеза SnF₂, которые позволили бы сократить общее число стадий процесса и повысить

выход продукта. Для сравнения были исследованы и другие потенциальные пути получения дифторида с помощью NH_4HF_2 – исходя из оксида и хлорида.

Фторирование оксида начинается при температуре около 50°C (рис. 2).

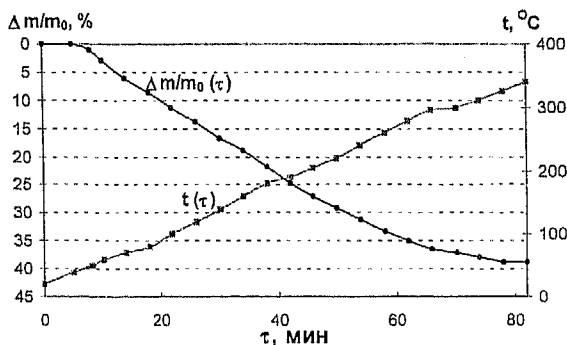


Рис. 2. Термогравиметрическая диаграмма фторирования оксида олова(II). Молярное отношение $\text{SnO}:\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1.00: 2.22$

До 200°C возможно образование NH_4SnF_3 , около 230°C - SnF_2 .

Дифторид олова может быть получен и путем термического разложения NH_4SnF_3 , что показано в изотермических экспериментах при 180°C . Повышение температуры выше 200°C приводило к окислению и пиролизу SnF_2 .

В результате исследования взаимодействия металлического олова с гидродифторидом аммония было впервые установлено, что олово взаимодействует с NH_4HF_2 . Реакция протекает уже при 110°C (рис. 3).

В изотермических условиях при 150°C образуется NH_4SnF_3 , при 190°C – его смесь с гидродифторидом аммония, и при 230°C – фторид олова с небольшой примесью NH_4HF_2 (табл. 3).

Таблица 3. Результаты фторирования металлического олова в изотермических условиях

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta m/m_0, \%$	Относительное количество непрореаг. Sn, %	Содержание Sn^{2+} в растворимом продукте, %
150	44.0	39.9	55.7
190	43.3	30.5	60.7
230	47.8	12.5	73.9

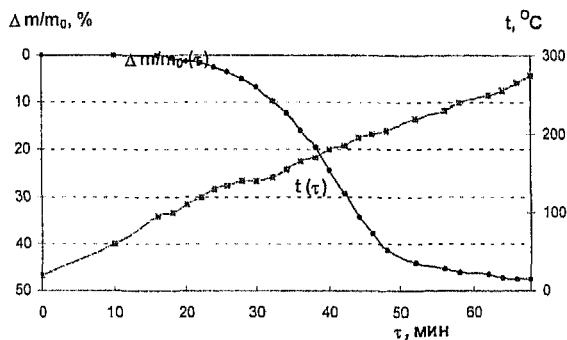
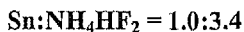


Рис. 3. Термогравиграмма фторирования металлического олова при молярном отношении



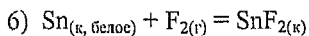
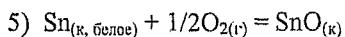
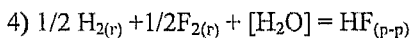
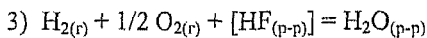
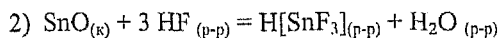
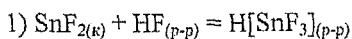
Основные факторы, влияющие на выход по олову, — длительность и температура, в меньшей степени — избыток фторирующего реагента. Полное фторирование олова возможно при 150-180 °С за 7-12 ч. Молярное отношение должно находиться в пределах 4-6.

Поскольку высокий выход по олову при фторировании металла достигается уже при 150 °С, когда образуется NH_4SnF_3 , была предпринята попытка увеличить выход по фтору и исследовано влияние добавок олова на ход термического

разложения NH_4SnF_3 . Действительно, выделяющийся в процессе разложения HF способен фторировать металл. Основные факторы, влияющие на степень фторирования, – температура и длительность.

Итогом работы явился новый, неводный двухстадийный метод синтеза, включающий стадии получения NH_4SnF_3 из олова и термического разложения NH_4SnF_3 в присутствии олова. Он позволяет получать дифторид непосредственно из металла и, следовательно, исключить связанные с затратой времени и энергии, а также с низким выходом операции получения дихлорида, превращения дихлорида в оксид, многочисленных отмывок оксида, фторирования оксида в растворе фтористоводородной кислоты и выпаривания раствора. Синтез не требует высоких температур (проводится при 180-200 °С), что предотвращает пиролиз и окисление Sn^{2+} .

Глава 5. Исследование свойств SnF_2 . В литературе имелись противоречивые сведения о величине энтальпии образования дифторида олова. Для определения энтальпии образования SnF_2 был выбран следующий термохимический цикл:



$$\Delta H_6 = -\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + 2\Delta H_4 + \Delta H_5$$

Таблица 4. Энтальпии (ΔH_i , кДж /моль) реакций (i) термохимического цикла

I	$-\Delta H_i$	I	$-\Delta H_i$
1	12.0 ± 0.3	4	322.55 ± 0.65
2	67.2 ± 1.4	5	280.71 ± 0.20
3	285.83 ± 0.05		

В результате термохимических определений получена величина стандартной энтальпии образования SnF_2 , равная -696.1 кДж/моль. Полученная величина энтальпии образования позволила выполнить расчеты вероятности взаимодействия фторида олова с простыми веществами (значение ΔG°_{298} для SnF_2 вычислили по найденной ΔH°_{298} и ΔS°_{298}).

Таблица 5. Термодинамические характеристики реакций SnF_2 с простыми веществами

Уравнение реакции	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} ,
	SnF_2	кДж/моль SnF_2
$\text{Zn}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{ZnF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	-68	-64
$\text{Cd}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{CdF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	-4	0
$\text{Pb}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{PbF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	19.5	18.5
$\text{Ti}_{(к)} + 2\text{SnF}_{2(к)} = \text{TiF}_{4(к)} + 2\text{Sn}_{(к)}$	-128.5	-130.5
$\text{Zr}_{(к)} + 2\text{SnF}_{2(к)} = \text{ZrF}_{4(к)} + 2\text{Sn}_{(к)}$	-259.5	-256
$\text{Hf}_{(к)} + 2\text{SnF}_{2(к)} = \text{HfF}_{4(к)} + 2\text{Sn}_{(к)}$	-269	-266
$2\text{V}_{(к)} + 3\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{VF}_{3(к)} + 3\text{Sn}_{(к)}$	-290.5	-
$2\text{V}_{(к)} + 5\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{VF}_{5(к)} + 5\text{Sn}_{(к)}$	121.7	98.9
$2\text{Nb}_{(к)} + 5\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{NbF}_{5(к)} + 5\text{Sn}_{(к)}$	-29	-30.5
$2\text{Ta}_{(к)} + 5\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{TaF}_{5(к)} + 5\text{Sn}_{(к)}$	-65	-67
$2\text{Cr}_{(к)} + 3\text{SnF}_{2(к)} = 2\text{CrF}_{3(к)} + 3\text{Sn}_{(к)}$	-76.5	-76
$\text{Mn}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{MnF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	-151	-155.5
$\text{Fe}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{FeF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	35	31
$\text{Co}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{CoF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	30	28
$\text{Ni}_{(к)} + \text{SnF}_{2(к)} = \text{NiF}_{2(к)} + \text{Sn}_{(к)}$	38	38.5

Из приведенных данных видно, что фторид олова может выступать окислителем и использоваться при синтезе фторидов некоторых переходных металлов. По окислительной способности SnF_2 занимает место между ZrF_2 и PbF_2 , примерно соответствуя CdF_2 .

$\text{CaF}_2 \prec \text{SrF}_2 \prec \text{BaF}_2 \prec \text{MgF}_2 \prec \text{BeF}_2 \prec \text{MnF}_2 \prec \text{TiF}_2 \prec \text{CrF}_2 \prec \text{ZnF}_2 \prec \text{CdF}_2 \sim \text{SnF}_2 \prec$
 $\text{PbF}_2 \prec \text{FeF}_2 \sim \text{CoF}_2 \prec \text{NiF}_2 \prec \text{CuF}_2 \prec \text{HgF}_2$

Однако в действительности его положение в ряду сдвигается, так как SnF_2 - легкоплавкое соединение. Низкие температуры плавления SnF_2 и Sn выделяют SnF_2 из этого ряда и по удобству разделения получаемых продуктов и скорости фторирования металла.

В табл. 6 представлены экспериментальные результаты фторирования металлов фторидом олова.

Таблица 6. Выход олова в реакциях окисления некоторых металлов и кремния

Исходное вещество, М	Молярное отношение $\text{SnF}_2:\text{М}$	Температура, °С	Длительность, ч	Предполагаемые продукты	Выход Sn, %
Al	1.65	250	1.00	$\text{AlF}_3 + \text{Sn}$	1.5
	2.63	250	1.00	$\text{AlF}_3 + \text{Sn}$	1.5
Si	1.24	250	1.00	$\text{SiF}_4 + \text{Sn}$	47.8
	2.00	250	1.00	$\text{SiF}_4 + \text{Sn}$	76.8
Pb	2.36	240	1.00	$\text{PbF}_2 + \text{Sn}$	0
Ti	4.04	230	1.00	$\text{TiF}_4 + \text{Sn}$	13.8 9.9
	13.50	230	1.00	$\text{TiF}_4 + \text{Sn}$	
Zr	2.10	240	1.50	$\text{ZrF}_4 + \text{Sn}$	66.5
	4.00	240	1.50	$\text{ZrF}_4 + \text{Sn}$	44.8
	6.00	240	1.50	$\text{ZrF}_4 + \text{Sn}$	30.8
V	1.55	240	1.50	$\text{VF}_3 + \text{Sn}$	11.5
	2.68	240	1.50	$\text{VF}_3 + \text{Sn}$	21.6
Nb	6.42	240	1.50	$\text{NbF}_5 + \text{Sn}$	19.8
	10.00	240	1.50	$\text{NbF}_5 + \text{Sn}$	16.6
Ta	1.46	240	1.00	$\text{TaF}_5 + \text{Sn}$	9.2
	4.30	240	1.00	$\text{TaF}_5 + \text{Sn}$	0
Cr	2.05	230	1.75	$\text{CrF}_3 + \text{Sn}$	6.8
	5.50	230	1.75	$\text{CrF}_3 + \text{Sn}$	4.9

Даже при относительно низких температурах SnF_2 проявляет довольно высокую реакционную способность и позволяет проводить синтез не только VF_3 и ZrF_4 , но и летучих фторидов, таких как TiF_4 , NbF_5 и TaF_5 (табл. 6). Повышение длительности процесса и температуры должно приводить к увеличению выхода продуктов фторирования. Следовательно, SnF_2 можно применять в синтезах, которые ранее проводились с использованием элементарного фтора.

Изучена растворимость в системе $\text{SnF}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$. В области концентраций NH_4F 6.25 - 22.5 мол. % кристаллизуется $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ и только в узкой области - 23.5 - 24.5 мол. % - NH_4SnF_3 . В области низких значений концентрации NH_4F кристаллизуются фазы нестехиометрического состава.

Путем длительного удаления влаги из разбавленных растворов SnF_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ получены кристаллы $\alpha\text{-PbSnF}_4$. Полученные образцы SnF_2 , $\alpha\text{-PbSnF}_4$ и NH_4SnF_3 использованы в Институте кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН для измерения электрофизических свойств.

Выводы. 1. Впервые проведено систематическое исследование взаимодействия металлов IV группы Периодической системы с гидродифторидом аммония и показано, что титан, цирконий, гафний и олово относительно легко подвергаются фторированию, причем олово образует фторометаллаты аммония в состоянии окисления 2+, титан – 3+, цирконий и гафний – 4+. Свинец не взаимодействует с гидродифторидом аммония.

2. Изучено взаимодействие стружки и порошка титана с гидродифторидом аммония и показано, что в условиях стесненного выхода газообразных продуктов из реакционной зоны при 300 °С образуются фторотитанаты(III) аммония, которые при атмосферном давлении и 150 °С разлагаются до NH_4TiF_4 и далее до TiF_3 .

3. Исследовано взаимодействие металлического циркония с гидродифторидом аммония и установлено, что реакция при атмосферном давлении и 100 °С протекает с образованием фтороцирконатов(IV) аммония. Предложено использовать эту реакцию для регенерации циркония из металлургических отходов.

4. Исследовано взаимодействие сплава гафния (90-92 мас. %), железа (6-7 мас. %) и кальция (2-3 мас. %) с гидродифторидом аммония, установлено, что при атмосферном давлении и 150-180 °С образуются гептафторогафнат(IV) аммония и гексафтороферрат(III) железа. Изучено выщелачивание продуктов фторирования водой и показано, что при оптимальных условиях извлечения гафния в раствор достигает 94-96 %. Двухстадийная изогидрическая кристаллизация позволяет снизить концентрацию железа в соли гафния до $2 \cdot 10^{-3}$ %.

5. Исследовано взаимодействие гидродифторида аммония с оловом и для сопоставления – с дихлоридом и оксидом олова, изучен процесс термического разложения трифторостанната олова(II) и показано, что дифторид олова может быть получен непосредственно из металла, причем этот путь связан с меньшим общим числом операций и большим выходом продукта, чем традиционный способ. Предложен новый двухстадийный метод синтеза дифторида олова, включающий стадии получения трифторостанната олова(II) и термического разложения смеси трифторостанната с оловом. Метод позволяет достигать высоких выходов по олову и по фтору.

6. Калориметрическим методом определена стандартная энтальпия образования кристаллического дифторида олова, составляющая – 696.1 ± 1.2 кДж/моль, вычислена энергия Гиббса образования дифторида олова, рассчитаны термодинамические характеристики реакций дифторида олова с простыми веществами и оксидами некоторых металлов. Показано, что дифторид олова

может выступать окислителем и использоваться для синтеза высших фторидов переходных металлов III – V групп Периодической системы, в том числе фторидов, которые ранее получали только с использованием элементарного фтора (TiF_4 , NbF_5 , TaF_5). Экспериментально исследованы реакции с алюминием, кремнием, свинцом, титаном, цирконием, ванадием, ниобием, танталом и хромом и показано, что с относительно высоким выходом фторируются кремний, титан, цирконий, ванадий и ниобий, а продуктами их фторирования являются SiF_4 , TiF_4 , ZrF_4 , VF_3 и NbF_5 .

7. Изучена растворимость в системе $SnF_2-NH_4F-H_2O$, найдены концентрационные границы образования NH_4SnF_3 и $NH_4Sn_2F_5$.

8. Полученные в работе новые данные были использованы для разработки методов производства трифторида скандия. Показано, что гидродифторид аммония не взаимодействует с металлическим скандием, но легко фторирует оксид скандия. Разработаны и проверены два метода получения чистого скандия из оксида скандия – с использованием гидродифторида аммония и с применением фтористоводородной кислоты. Найдено, что первый из них трудно реализовать в больших масштабах, а очистка от примесей металлов протекает лишь в случае использования фтористоводородной кислоты. Показано, что применение обработки в токе фтора позволяет получать продукт с низким содержанием кислорода. Испытано несколько составов растворов для отмывки трифторида скандия от примесей и установлено, что отмывка фтористоводородной кислотой квалификации ос.ч. весьма эффективна.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Горячева Т. В., Раков Э. Г.// 10 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы. Москва. 9 – 11 мая. 1998 г. Тезисы докл. М. Изд. Диалог МГУ. 1998 г. С. 46.
2. Горячева Т. В., Раков Э. Г.// XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Материалы будущего и нетрадиционные химические технологии. Санкт-Петербург. 25-29 мая 1998 г. Рефераты докл. и сообщ. Москва. 1998 г. № 2. С. 453
3. Горячева Т. В., Раков И. Э., Хаустов С. В., Раков Э. Г.// Разработка процесса получения чистых соединений гафния из металлургических отходов. Известия вузов. Цветная металлургия. 1998. № 1. С. 10.
4. Раков И. Э., Горячева Т. В., Раков Э. Г., Хаустов С. В.// Получение и очистка трифторида скандия. Цветные металлы. 1997. № 8. С. 53.
5. Соловьев С. Н., Власова И. В., Горячева Т. В.// Стандартная энтальпия образования фторида олова (II). Ж. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 761.
6. Раков Э. Г., Горячева Т. В.// Синтез дифторида олова из металла. Ж. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 7. С. 1116.
7. Горячева Т. В., Раков Э. Г., Соловьев С. Н.// Реакционная способность дифторида олова. Ж. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 7. С. 1061.

№ - 6 33 9

Заказ 34 Объем 1,0 п. л. Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д. И. Менделеева