

*На правах рукописи*



**РУЗМАТОВА Гульноз Камоловна**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОФТОРИДОВ  
S-ЭЛЕМЕНТОВ**

**02.00.01 – неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной  
степени кандидата химических наук

**Душанбе -2018**

Работа выполнена на кафедре «Общая и неорганическая химия»  
Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор,  
член-корр. АН Республики Таджикистан  
**Бадалов Абдулхайр**

**Официальные  
оппоненты:**

доктор химических наук, профессор,  
зам. директора по науке и образованию  
Института химии им. В.И. Никитина  
АН Республики Таджикистан  
**Абулхаев Владимир Джалолович**

кандидат химических наук, и.о. доцент,  
проректор по учебной работе Хатлонского  
государственного медицинского университета  
**Гафуров Бобомурод Абдукаххорович**

**Ведущая организация:** кафедра «Общая и неорганическая химия»  
Таджикского государственного педагогического  
университета им. С. Айни

Защита состоится «2» мая 2018 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им.  
В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе,  
ул.Айни, 299/2.  
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте  
Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан  
[www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

**Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук,  
доцент**



**Обидов З.Р.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Распространенность с достаточным потенциальным запасом фторсодержащих минералов, уникальное электронное строение и высокая химическая активность атома фтора являются основой широкого применения химии фтора. Фторсодержащие соединения применяются в атомной энергетике, в черной и цветной металлургии. Они успешно используются в качестве окислителей ракетных топлив, анодов и электролитов в химических источниках энергии. В электронике и электротехнике, в оптической промышленности, при изготовлении некоторых видов лазеров, люминофоров и чувствительных элементов дозиметрических приборов, в фармацевтической промышленности.

В теоретическом аспекте химия фторидов на данном этапе развития связана с всесторонним исследованием строения, свойств и реакционной способности атомарного и ионизированного фтора, гидрофторид-анионов, колебательно-возбужденных эксимерных фторидов, соединений фтора с бором, фторсодержащих высокотемпературных фторорганических соединений. В этой связи, большое значение имеет изучение проблемы взаимодействия растворяемых веществ и растворителей, особенно неводных.

Настоящая работа посвящена актуальной проблеме химии фтора - изучению термической устойчивости и термодинамических свойств гидрофторидов лития, натрия и калия, проведению системного анализа термических и термодинамических характеристик гидрофторидов s-элементов Таблицы химических элементов Д.И. Менделеева.

### **Цель исследования.**

Целью и задачи работы являются разработка оптимальных условий получения, исследование термической устойчивости, определение характера и температурного интервала процесса термического разложения и термодинамических характеристик гидрофторидов лития, натрия, калия разных составов. Расчёт аналогичных характеристик более тяжёлых элементов I группы. Проведение сравнительного анализа физико-химических и термодинамических свойств гидрофторидов s-элементов и выявление закономерности их изменения, как в пределах подгрупп, так и между I и II группами.

### **Основные задачи работы:**

- получение гидрофторидов лития, натрия и калия;
- изучение термической устойчивости гидрофторидов лития, натрия и калия, определение характера, интервала температур протекания и термодинамических характеристик процесса их термического разложения;
- определение термодинамических характеристик гидрофторидов лития, натрия и калия, проведение системного анализа термодинамических характеристик гидрофторидов щелочных металлов, а также выявление закономерности изменения термодинамических свойств этих соединений в

пределах подгруппы;

- проведение сравнительного анализа изменения физико-химических и термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I и II групп.

#### **Научная новизна.**

Определены оптимальные условия и энтальпия процесса получения гидрофторидов лития, натрия и калия, дигидрофторидов натрия, калия и тетрагидрофторида калия взаимодействием их карбонатов с растворами плавиковой кислоты различной концентрации.

Изучена термическая устойчивость, определены термодинамические характеристики при протекании термического разложения этих соединений, характер и химическая схема процесса, а также температуры протекания процесса.

Для гидрофторидов лития, натрия, калия, дигидрофторидов натрия, калия и тетрагидрофторидов калия найдены термодинамические характеристики, на основании которых с использованием полуэмпирического метода сравнительного расчета для гидрофторидов всех щелочных металлов найдены термодинамические характеристики.

Для гидрофторидов щелочных металлов найдены зависимости изменения термодинамических характеристик в пределах группы. Показано, что с увеличением порядкового номера ЦМ повышается термическая и термодинамическая устойчивость среди сходных гидрофторидов I и II групп.

#### **Практическая значимость работы.**

Сведения, полученные о термодинамических свойствах и термической устойчивости гидрофторидов лития, натрия и калия будут способствовать более широкому, научно обоснованному применению этих соединений в современных областях техники и технологии. Определённые термодинамические характеристики гидрофторидов представляют справочный материал и пополнят банк термодинамических величин новыми данными. Результаты данной работы используются и могут быть применены в научных исследованиях и в учебном процессе (Таджикском национальном университете, Таджикском техническом университете, Институте химии АН Республики Таджикистан и других).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- условия и энтальпия процесса получения гидрофторидов лития, натрия и калия взаимодействием их карбонатов с растворами плавиковой кислоты, зависимость состава гидрофторидов от концентрации кислоты;

- термическая устойчивость гидрофторидов составов  $MH_nF_{(n+1)}$  ( $n=1, 2$  и  $4$ ), температурный интервал, химическая схема и термодинамические характеристики при их термическом разложении;

- полученные по результатам экспериментов термодинамические характеристики гидрофторидов, и на их основе рассчитанные величины термодинамических свойств гидрофторидов всех элементов I группы;

- установленные закономерности изменения термических и термодинамических свойств сходных составов в зависимости от природы

катионов металлов в пределах I группы, также между I и II группами.

#### **Апробация работы.**

Основные разделы диссертационной работы доложены и обсуждены на:

- **международных** научных конференциях и школах: «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, ТГУ, 2008); «Химическая термодинамика в России» - XVII (Казань, 2009), - XVIII (Самара, 2011), - XIX (Москва, 2013); «Химия координационных соединений» - XXV (Россия, Суздаль, 2011); «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» (Душанбе, ТНУ, 2011); «Перспективы науки и техники» (Прага, 2011); «Международная теплофизическая школа» (Душанбе, 2012, 2016); «Термический анализ и калориметрия» (Россия, СПбПУ, 2016); XVI Международной научной конференции «Химия и инженерная экология» (Казань, 2015; Душанбе, ТНУ, 2017).

- **республиканских** научных конференциях: «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, ТГУ, 2009 и 2011); «Химия: исследование, преподавание и технология», посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе, ТНУ, 2010, 2011);

- научных семинарах факультета химической технологии и металлургии и научно-отчетных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского технического университета (Душанбе, 2006-2016 гг.).

#### **Публикации.**

Основные результаты работы опубликованы в 54 научных работах, в том числе 9 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и в материалах 45 международных и республиканских конференций и семинаров.

**Личный вклад автора** заключается в анализе и обобщении литературных сведений, постановке цели и способов решения поставленных в работе задач, в подготовке и проведении экспериментальных исследований, обработке, анализе и публикации полученных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

#### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 125 страницах компьютерного набора и состоит из введения, трёх глав, заключения, общих выводов и списка использованной литературы. Работа иллюстрирована 29 рисунками и содержит 47 таблиц. Список литературы состоит из 144 библиографических наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы и объекта исследования, сформулированы цели и задачи, отражены научная и практическая значимость работы.

**В первой главе** проведён анализ литературы по химии фтора, отмечены особые свойства фтористого водорода, как неводного раство-

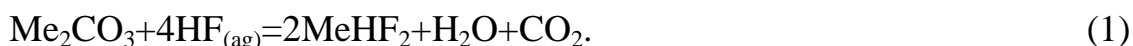
рителя и его водного раствора. Изложены сведения о диаграмме состояния двойных ( $MF_n-HF$ ) и тройных ( $MF_n-HF-H_2O$ ) системах с участием М - металлов I, II групп и условия образования гидрофторидов разных составов  $MH_nF_{(n+m)}$  ( $n=2, 3, 4$  и  $m=1, 2$ ). Приведены сведения о строении, физико-химических, термических и термодинамических свойствах гидрофторидов I и II групп. Отмечена недостаточность сведений об этих характеристиках гидрофторидов для выявления закономерности в их изменениях.

**Во второй главе** приведены сведения о способах получения и анализа гидрофторидов щелочных металлов, применённых экспериментальных методах исследований – калориметрии растворения и тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Описаны методы подготовки и обработки данных.

### **Синтез и анализ гидрофторидов лития, натрия и калия**

Синтез гидрофторидов лития, натрия и калия различных составов нами произведён взаимодействием карбонатов этих металлов с растворами плавиковой кислоты различной концентрации. Растворы соответствующей концентрации плавиковой кислоты получены из 45% кислоты разбавлением дистиллированной водой.

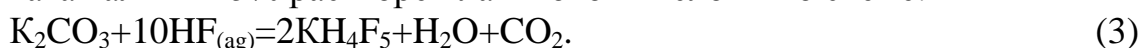
Моногидрофториды ЩМ состава  $MHF_2$  (М - Li, Na и K) были получены взаимодействием карбонатов соответствующих металлов с 30% раствором плавиковой кислоты по схеме:



Дигидрофториды ЩМ состава  $MH_2F_3$  (М - Na и K) были синтезированы при взаимодействии карбонатов ЩМ с 40% раствором плавиковой кислоты по схеме:



Тетрагидрофторид калия состава  $KH_4F_5$  получен растворением карбоната калия в 45% растворе плавиковой кислоты по схеме:



Полученные гидрофториды были растворены в 40% растворе плавиковой кислоты, промывались раствором этанола и высушены в вакууме при температурах  $T = 290-330$  К.

Химический анализ проведён методом изотермической растворимости с анализом фаз по Скрейнемакерсу. Содержание фтористого водорода в твердой и жидкой фазах определено титрованием щелочью, также количественными тензиметрическими измерениями. Содержание фторидов щелочных металлов определено комплексометрическим титрованием трилоном Б (при  $pH=10$ ) в присутствии эрихрома черного.

Результаты исследований по определению состава гидрофторидов щелочных металлов приведены в таблице 1.

### **Экспериментальные и расчётные методы**

Измерение энтальпии химических процессов растворения, протекающих в изученных системах, произведено методом калориметрии

растворения в модифицированной установке с изотермической оболочкой. Калориметрическая ячейка представляет собой сосуд Дьюара, приспособленный для работы с объектами наших исследований. Вся внутренняя поверхность ячейки покрыта слоями парафина. Все приспособления для загрузки образца и проведения калориметрических опытов изготовлены из тефлона. В термостате температура 298 К поддерживалась с точностью до 0,05 градусов.

**Таблица 1** – Результаты анализа гидрофторидов щелочных металлов

Гидро-фториды	Мас%, теории		Мас%, найдено			
	HF	MeF	HF	MeF	Тензиметрии	
					HF	MeF
LiHF <sub>2</sub>	43,533	56,467	42,635	56,845	44,405	55,54
NaHF <sub>2</sub>	32,271	67,729	35,087	64,755	33,515	66,451
NaH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	49,795	51,205	51,467	48,235	48,853	51,147
KHF <sub>2</sub>	25,615	74,385	25,085	74,565	24,845	75,155
KH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	40,784	59,216	41,478	58,122	41,460	57,852
KH <sub>4</sub> F <sub>5</sub>	57,522	42,478	56,132	42,248	55,945	43,650

Измерение изменения температуры в калориметрической ячейке произведено с помощью термистора марки ММТ-4 с величиной сопротивления 22 кОм. Градуировка калориметра произведена электрическим током и реперным веществом – хлоридом калия.

Процесс термического разложения гидрофторидов щелочных металлов изучен методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Мембрана изготовлена из стекла марки «пирекс»-а, которая позволяет проводить измерения с фторсодержащими соединениями до температуры 700 К. Точность измерения давления составляла до ±1 мм рт. ст., температуры ± 0,5°.

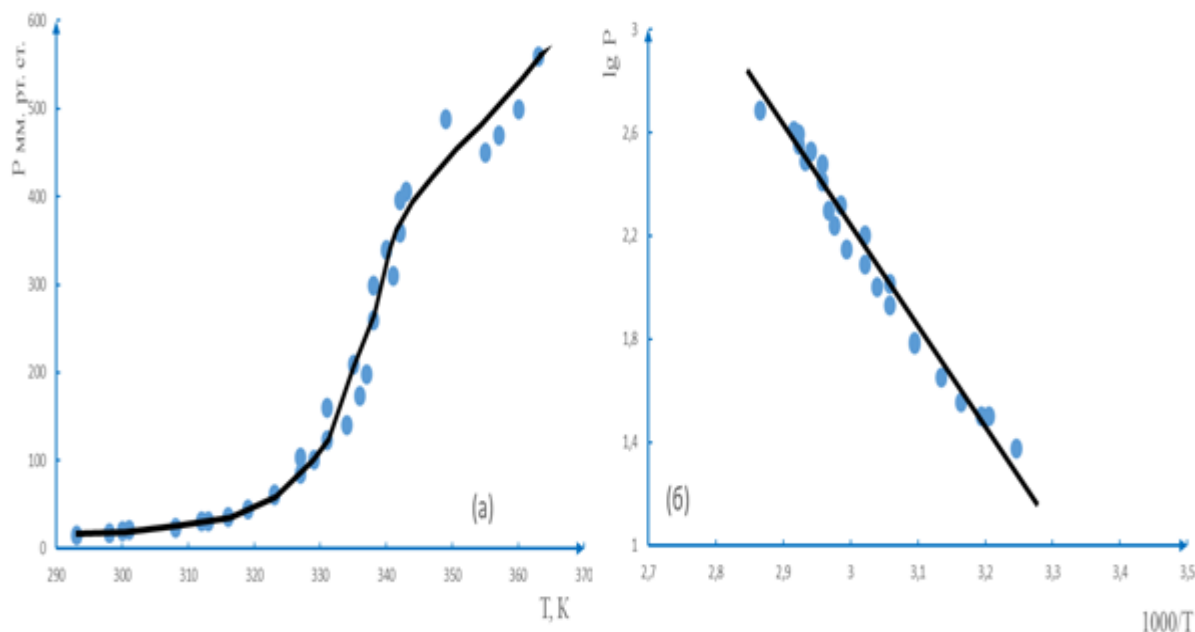
Для системного анализа и оценки термодинамических характеристик гидрофторидов I группы и сравнения их со сходными соединениями II группы нами широко применены полуэмпирические методы сравнительного расчёта М.Х. Карапетьянца и разностей В.А. Киреева.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований процесса термического разложения гидрофторидов лития, натрия и калия методом тензиметрии. Данные калориметрического определения энтальпии процесса взаимодействия карбонатов этих металлов с растворами плавиковой кислоты. Приведены результаты системного анализа сведений по термической устойчивости и термодинамическим характеристикам гидрофторидов элементов I и II групп, также выявленные закономерности изменения этих характеристик в пределах групп и между группами.

### **Исследование процесса термического разложения гидрофторидов элементов I группы методом тензиметрии**

Полученные по вышеприведённой методике гидрофториды лития, натрия и калия были подвергнуты термическому разложению в мембранной

камере. Кривая зависимость давления пара от температуры (барограмма) получена в равновесных условиях. Для достижения равновесия в исследуемой системе каждая фигуративная точка на барограмме выдерживалась не менее четырёх часов. Равновесие в системе проверялось, как при прямом ходе барограммы (нагреве), так и при обратном (охлаждении). По кривым барограмм процесса термического разложения гидрофторидов, которые имеют идентичный характер, были определены интервалы температур протекания процесса. В качестве примера на рисунке 1а приведена барограмма процесса термического разложения гидрофторида натрия состава  $\text{NaN}_2\text{F}_3$ . Переход барограммы процесса в линию простого газового расширения (третий участок) свидетельствует об окончании процесса.



**Рисунок 1** - Барограмма (а) и зависимость  $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$  (б) процесса термического разложения гидрофторида состава  $\text{NaN}_2\text{F}_3$ .

Данные барограммы, приведённые в виде  $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$  (рисунок 1б), обработаны по методу наименьших квадратов с использованием t-значений коэффициента Стьюдента при 95% доверительном уровне.

На основании данных термогравиметрии, химического анализа и количественных тензиметрических исследований установлена химическая схема процесса термического разложения изученных гидрофторидов.

Установлено, что гидрофториды состава  $\text{MHF}_2$  (M – Li, Na и K) термически разлагаются по следующей схеме:



Процесс термического разложения гидрофторидов состава  $\text{MH}_2\text{F}_3$  (где M - Na и K) протекает по схеме:





Полигидрофторид калия состава  $\text{KN}_4\text{F}_5$  термически разлагается по следующей схеме:



### Калориметрическое исследование процесса получения гидрофторидов элементов I группы

Исследование процесса взаимодействия карбонатов элементов I группы с растворами плавиковой кислоты различной концентрации проведено с целью определения оптимальных условий получения гидрофторидов и измерения энтальпии процесса. Исследование проведено непосредственно в калориметре растворения.

### Взаимодействие карбоната лития с растворами плавиковой кислоты

Процесс взаимодействия  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с растворами плавиковой кислоты протекает по схеме (1). Условия проведения и результаты калориметрического исследования данного процесса приведены в таблице 2.

**Таблица 2** – Условия и энтальпия реакции взаимодействия карбоната лития с растворами плавиковой кислоты

С, мас%	Масса, г	$\Delta R$ , Ом	Q, Дж	$\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	
				Опыт	среднее
10%	0,286	16,06	131,7	34,06	38,4±5,6
	0,403	29,34	240,3	44,08	
	0,393	23,77	194,6	36,66	
20%	0,402	25,08	186,0	34,24	35,1±3,0
	0,381	25,81	191,5	38,17	
	0,290	17,81	132,1	33,66	
35%	0,145	17,36	114,8	58,62	63,6±5,0
	0,163	21,53	142,7	64,64	
	0,167	20,66	137,2	60,04	
	0,146	20,96	138,3	68,2	
40%	0,201	25,55	184,0	68,22	61,8±6,2
	0,273	34,99	259,2	65,81	
	0,245	21,58	163,8	56,51	
	0,266	27,53	205,8	57,36	
45%	0,118	10,73	80,2	50,36	52,8±3,8
	0,208	20,09	150,1	53,34	
	0,266	26,82	200,4	55,82	
	0,245	22,81	170,4	51,51	

Визуальные наблюдения показали, что в этих условиях в калориметрическом сосуде не образуется осадок. При данных условиях не выделяется ни фторид лития, ни гидрофторид лития. Поэтому, вторую серию калориметрических опытов мы провели в присутствии заранее введённого в

систему фторида лития для создания насыщенного состояния раствора по ней. Результаты этих измерений представлены в таблице 3.

**Таблица 3** – Условия и энтальпия реакции взаимодействия  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с концентрированными растворами плавиковой кислоты

С, мас%	Масса, г	$\Delta R$ , Ом	Q, Дж	$\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	
				опыт	среднее
40%	0,117	25,71	191,4	121,50	121,55±3,2
	0,133	28,85	214,7	119,45	
	0,129	28,74	214,0	122,55	
	0,102	22,90	170,5	124,27	
	0,117	25,33	191,4	118,95	
41%	0,134	25,89	188,8	107,17	109,66±5,0
	0,097	19,16	143,4	109,75	
	0,136	26,33	196,9	107,46	
	0,094	29,40	145,2	114,10	
	0,101	20,00	149,7	109,39	
	0,146	29,03	217,3	110,29	
45%	0,139	31,65	236,7	128,27	131,0±3,0
	0,101	20,00	145,6	134,10	
	0,125	28,42	212,5	129,03	
	0,107	29,57	211,1	132,71	
	0,108	20,09	150,1	133,14	
	0,166	26,82	200,4	132,62	

При реакции карбонатов щелочных металлов, в том числе карбоната лития, с плавиковой кислотой выделяется оксид углерода (IV). Газ, покидая сферу реакции, уносит с собой определенное количество тепла. Уносимое количество тепла можно учесть по формуле  $-\Delta pRT$ . Допущено, что этот эффект нивелируется теплом, которое выделяется в калориметрических экспериментах при взаимодействии образовавшейся воды с плавиковой кислотой. Возможно, что эти тепловые эффекты, имеющие различные знаки, но близкие по абсолютной величине, уравнивают друг друга.

#### **Взаимодействие карбоната натрия с растворами плавиковой кислоты**

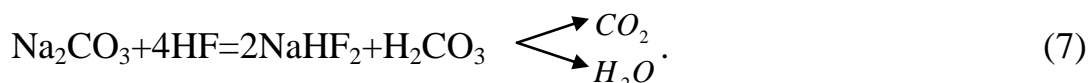
Процесс взаимодействия карбоната натрия с растворами плавиковой кислоты различной концентрации (10-45 мас%) проведен по вышеизложенной методике. Обобщённые результаты измерения энтальпии данного процесса приведены в таблице 4.

Исследование процесса взаимодействия карбоната натрия с растворами плавиковой кислоты различных концентраций показало двухступенчатый характер зависимости энтальпии реакций от концентраций кислоты. При низких концентрациях раствора плавиковой кислоты (менее 30 мас%) величина энтальпии процесса равна в среднем  $\Delta H = -59 \pm 0,9$  кДж/моль, находится на одной прямой линии в пределах ошибки эксперимента.

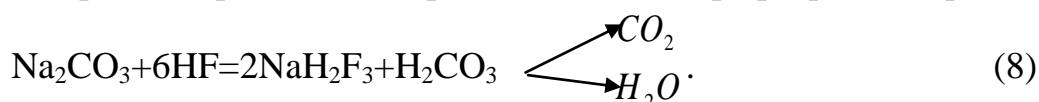
**Таблица 4** – Энтальпия процесса взаимодействия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с растворами плавиковой кислоты различной концентрации

$C, \text{ мас}\%$	Масса $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , г	Число опытов	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	Усреднённое значение- $\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
10	0,28-0,47	4	24,63-44,59	224,00-365,20	59,87±0,41
20	0,29-0,40	10	21,86-41,63	131,60-317,90	58,27±0,47
30	0,14- 0,17	4	17,36-21,53	114,80-132,20	58,87±0,39
40	0,22-0,27	4	52,31-61,21	391,20-457,70	117,57±0,47
45	0,11-0,27	4	23,93-59,81	178,40-446,84	117,48±0,49

Энтальпия процесса при более высоких концентрациях плавиковой кислоты (свыше 40 мас%) возрастает почти в 3 раза и имеет в среднем значение, равное  $\Delta H_{298}^0 = -117,53 \pm 0,5$  кДж/моль. Процесс при низких концентрациях плавиковой кислоты протекает с образованием гидрофторида натрия по схеме:



При более высоких концентрациях (>40%) раствора плавиковой кислоты процесс протекает с образованием дигидрофторида натрия по схеме:



#### **Взаимодействие карбоната калия с растворами плавиковой кислоты**

Результаты экспериментов по измерению теплового эффекта реакции растворения карбоната калия в плавиковой кислоте (таблица 5) различной концентрации указывают на трехступенчатый характер протекания процесса. Из данных таблицы 6 видно, что при концентрациях растворов плавиковой кислоты ниже 30 мас% энтальпии исследуемого процесса являются близкими, равными  $\Delta H = -58,51 \pm 2,51$  кДж/моль. При концентрациях 35, 40 и 43 мас% раствора плавиковой кислоты величины энтальпии процесса более высокие и равны  $\Delta H = -105,50 \pm 5,16$  кДж/моль. При концентрации плавиковой кислоты 45 мас% энтальпия процесса составляет  $\Delta H = -156,15 \pm 3,46$  кДж/моль.

**Таблица 5** – Энтальпия процесса взаимодействия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с растворами плавиковой кислоты различной концентрации

$C, \text{ мас}\%$	Масса $\text{K}_2\text{CO}_3$ , г	Число опытов	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	Усреднённое значение- $\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
20	0,20-0,62	9	10,41-32,44	76,4-238,2	55,97±4,5
30	0,26-0,35	10	19,53-25,09	117,5-151,0	61,04±6,8
35	0,24-0,31	7	24,25-30,01	184,8-218,6	100,1±7,2
40	0,29-0,41	9	29,94-43,77	222,9-325,8	105,6±8,1
43	0,20-0,21	11	24,08-25,82	155,1-164,4	110,8±3,4
45	0,29-0,31	11	43,86-46,77	328,0-349,8	156,2±4,7

На основании экспериментальных данных по энтальпиям процесса взаимодействия карбоната калия с растворами плавиковой кислоты различных концентраций, литературных сведений и результатов химического анализа можно утверждать, что при различных концентрациях растворов плавиковой кислоты процесс протекает:

- а) при  $C < 30$  мас% - по схеме (1) с образованием  $\text{KNF}_2$ ;
- б) при  $C = (35-45)$  мас% - по схеме (2) с образованием  $\text{KN}_2\text{F}_3$ ;
- в) при  $C = 45$  мас% - по схеме (3) с образованием  $\text{KN}_4\text{F}_5$ .

### Термодинамические характеристики гидрофторидов Li, Na и K

Проведены исследования термических и термодинамических свойств гидрофторидов лития, натрия и калия двумя независимыми экспериментальными методами – тензиметрии с мембранным нульманометром и калориметрии растворения.

Методом тензиметрии изучены процессы термического разложения гидрофторидов ЩМ, выведены уравнения барограмм и по ним определены термодинамические характеристики процесса термического разложения объектов исследования. Результаты исследования приведены в таблице 6.

**Таблица 6** - Уравнения барограмм и термодинамические характеристики процесса разложения гидрофторидов ЩМ

Гидрофториды	Уравнения $\lg P_{ам} = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$			Термодинамические характеристики		
	A	B	$\Delta T, \text{K}$	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль·К	$\Delta G^0$ , кДж/моль
$\text{LiHF}_2$	$2,73 \pm 0,1$	$7,27 \pm 0,2$	298-385	$52,2 \pm 2$	$138,4 \pm 7$	$10,9 \pm 2$
$\text{NaHF}_2$	$5,59 \pm 0,7$	$4,34 \pm 0,4$	310-380	$160,6 \pm 3$	$120,0 \pm 8$	$64,8 \pm 4$
$\text{NaN}_2\text{F}_3$	$5,48 \pm 0,5$	$7,89 \pm 0,7$	220-360	$104,9 \pm 2$	$157,9 \pm 6$	$27,5 \pm 3$
$\text{KNF}_2$	$5,23 \pm 0,5$	$3,39 \pm 0,7$	430-503	$80,0 \pm 3$	$126,1 \pm 6$	$42,2 \pm 3$
$\text{KN}_2\text{F}_3$	$4,38 \pm 0,5$	$3,69 \pm 0,6$	350-403	$83,8 \pm 3$	$165,6 \pm 6$	$57,3 \pm 3$
$\text{KN}_4\text{F}_5$	$4,63 \pm 0,5$	$12,1 \pm 0,8$	300-350	$88,7 \pm 3$	$186,8 \pm 10$	$3,3 \pm 0,5$

В результате калориметрических исследований определены величины энтальпии процесса взаимодействия карбонатов щелочных металлов – лития, натрия и калия, с растворами плавиковой кислоты (таблица 7).

По данным таблиц 6 и 7, также справочных значений термодинамических характеристик индивидуальных соединений, участвующих в рассматриваемых системах (таблица 8), определены величины термодинамических характеристик гидрофторидов лития, натрия и калия, приведенные в таблице 9. Величины энтальпии образования гидрофторидов, полученные независимыми методами, хорошо согласуются между собой. Расхождение результатов находится в пределах менее  $\pm 5\%$ . Только для гидрофторидов

натрия и калия состава  $\text{MHF}_2$  наблюдаются заниженные значения величины энтальпии образования, полученные методом калориметрии.

**Таблица 7** – Условия и энтальпии реакций между карбонатами ЩМ и растворами плавиковой кислоты

$\text{Me}_2\text{CO}_3$	$\Delta m$ соли, г	Число опытов	С, мас% раствора HF	Среднее значение ( $-\Delta H_{298}^0$ ) процесса, кДж/моль
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0,09-0,15	4-7	40-45	$120,7 \pm 11,0$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,15-0,47	4	10-30	$59,0 \pm 0,9$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,12-0,27	4	40, 45	$117,5 \pm 0,5$
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,20-0,62	9, 10	20, 30	$58,5 \pm 2,5$
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,20-0,41	7, 12	35, 40, 43	$105,5 \pm 5,2$
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,29-0,31	14	45	$156,2 \pm 4,7$

**Таблица 8** – Справочные значения термодинамических характеристик соединений, использованные при расчетах

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/моль·К	$-\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$C_p$ , Дж/моль·К
$\text{HF}_{(н)}$	273,3	173,67	275,4	-
$\text{HF}_{(ж)}$	301,08	-	-	-
$\text{LiF}$	616,0	35,7	587,7	41,6
$\text{NaF}$	576,6	51,1	546,3	46,9
$\text{KF}$	567,3	66,6	537,8	49,0
$\text{RbF}$	559,7	77,7	-	50,6
$\text{CsF}_{(т)}$	553,5	92,8	525,5	51,1
$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	285,8	70,0	237,1	75,3
$\text{CO}_{2(н)}$	393,5	213,8	394,4	37,1
$\text{Li}_2\text{CO}_{3(т)}$	1215,9	90,4	1132,1	99,1
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1130,7	135,0	1044,4	112,3
$\text{K}_2\text{CO}_3$	1151,0	155,5	1063,5	114,4
$\text{Rb}_2\text{CO}_3$	1136,0	181,3	1051,0	117,6
$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	1139,7	204,5	1054,3	123,9

**Таблица 9** – Экспериментальные величины термодинамических характеристик, изученных гидрофторидов ЩМ

Гидрофториды	Энтальпия образования ( $-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль)		Энтропия $S_{298}^0$ , Дж/моль·К)
	тензиметрия	калориметрия	тензиметрия
$\text{LiHF}_2$	$951,5 \pm 8$	$955,2 \pm 6$	$70,9 \pm 5$
$\text{NaHF}_2$	$950,5 \pm 9$	$881,8 \pm 7$	$104,8 \pm 6$
$\text{KHF}_2$	$945,5 \pm 9$	$891,7 \pm 7$	$114,2 \pm 6$
$\text{NaH}_2\text{F}_3$	$1228,1 \pm 6$	$1226,5 \pm 6$	$140,5 \pm 8$
$\text{KH}_2\text{F}_3$	$1207,7 \pm 9$	$1230,6 \pm 9$	$128,7 \pm 9$
$\text{KH}_4\text{F}_5$	$1843,0 \pm 9$	$1885,7 \pm 9$	$152,3 \pm 9$

## Термодинамические характеристики гидрофторидов элементов I группы

Полученные значения энтальпии образования и энтропии гидрофторидов разных составов лития, натрия и калия (таблицы 8 и 9) являются основой для проведения системного анализа и оценки термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I группы. Анализ проведен с помощью методов сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца и разностей В.А. Киреева.

В качестве сравниваемых рядов сходных соединений взяты MF-MHF<sub>2</sub>, MCl-MHCl<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>O-MHF<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>O-MH<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, где M – K, Rb и Cs. Выбор ряда сравниваемых соединений основан на идентичности катионов или анионов. Известно, что по своим характеристикам элементы Li и Na, также их соединения, отличаются от свойств элементов подгруппы калия. Поэтому при расчетах мы сравнивали только свойства соединений подгруппы калия. Соответствующие значения термодинамических характеристик сравниваемых соединений взяты из справочников и приведены в таблице 10.

**Таблица 10** – Термодинамические характеристики сравниваемых соединений ( $-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль;  $S^0$  и  $C_p^0$ , Дж/моль·К)

Металл	Соединения								
	MF			MCl			M <sub>2</sub> O		
	Термодинамические характеристики								
	$-\Delta_f H_{298}^0$	$S^0$	$C_p^0$	$-\Delta_f H_{298}^0$	$S^0$	$C_p^0$	$-\Delta_f H_{298}^0$	$S^0$	$C_p^0$
K	567	67	49,0	437	83	51,3	361,5	101*	73*
Rb	560	78	50,6	435	96	52,4	338,0	125	74
Cs	564	93	51,1*	443	101	52,5	346,0	147	76

\* - оценено нами по методу разностей Киреева.

В результате проведенного анализа термодинамических характеристик сравниваемых соединений получены уравнения, коэффициенты которых приведены в таблице 11.

По этим уравнениям произведена оценка термодинамических характеристик гидрофторидов всех элементов I группы, которые приведены в таблице 12. Независимо от ряда сравниваемых соединений получены хорошо совпадающие величины термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I группы. Взаимосогласованные результаты свидетельствуют о правомочности метода оценки и достоверности полученных сведений.

Полученные, таким образом, наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках гидрофторидов элементов I группы (таблица 13) могут быть рекомендованы в качестве справочных величин. Эти сведения позволяют установить закономерности изменения термодинамических характеристик плеяды сходных гидрофторидных соединений в зависимости от природы металла и состава полигидрофторида в пределах I группы.

Закономерности изменения значений энтальпий образования сходных гидрофторидов в пределах группы имеют антибатную корреляцию с

порядковым номером щелочных металлов. Данная закономерность (рисунок 2) имеет сложный характер в зависимости от природы элементов I группы.

**Таблица 11** - Корреляционные уравнения свойств сравниваемых соединений

Сходные соединения	Металл	Функции	Значения коэффициентов уравнения $y = Ax+B$			Тип тренда (линейный (Л), полином (Пл))	Уравнения
			A	B	$R^2$		
MF-MHF <sub>2</sub>	K	$\Delta H$	0,071	79,771	1,0	Л	9
	Rb	S	-	-	-		
	Cs	Cp	0,018	0,216	1,0	Л	10
MF-MH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	K	$\Delta H$	2	74	1,0	Пл	11
	Rb	S	1,1849	49,329	0,995	Л	12
	Cs	Cp	7,5595	751,8	1,0	Л	13
MF-MH <sub>4</sub> F <sub>5</sub>	K	$\Delta H$	2	709	1,0	Л	14
	Rb	S	1,1888	72,685	0,999	Л	15
	Cs	Cp	8,3393	829,91	1,0	Пл	16
MCl-MHF <sub>2</sub>	K	$\Delta H$	0,975	501,58	0,998	Л	17
	Rb	S	1,616	30,962	0,944	Л	18
	Cs	Cp	0,0201	0,4671	0,975	Л	19
MCl-MH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	K	$\Delta H$	6,5	1632,8	0,998	Л	20
	Rb	S	-	-	-		21
	Cs	Cp	0,0303	0,8442	0,981	Л	22
MCl-MH <sub>4</sub> F <sub>5</sub>	K	$\Delta H$	6,5	997,83	0,998	Л	23
	Rb	S	1,5927	18,351	0,909	Л	24
	Cs	Cp	75	7776,5	1,0	Пл	25
M <sub>2</sub> O-MHF <sub>2</sub>	K	$\Delta H$	0,107	889,11	0,980	Л	26
	Rb	S	0,6715	36,372	0,999	Л	27
	Cs	Cp	-0,8199	123,39	1,0	Пл	28
M <sub>2</sub> O-MH <sub>4</sub> F <sub>5</sub>	K	$\Delta H$	0,7135	1585,8	0,980	Л	29
	Rb	S	0,6725	83,38	0,994	Л	30
	Cs	Cp	3,6891	146,28	0,957	Л	31



**Рисунок 2** - График зависимости энтальпии образования гидротрифторидов состава MHF<sub>2</sub> от порядкового номера щелочных металлов.

**Таблица 12** - Термодинамические характеристики гидрофторидов элементов IA подгруппы

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль							$S^0$ , Дж/моль·К					$C_p^0$ , Дж/моль·К			
	Металл	Тензи-метрия	Кало-метрия	Расчет			Литература	Тензиметрия	Расчет			Литература	Литература	Расчет		
				Уравнения					Уравнения					Уравнения		
		Эксперимент	9	17	26					18	27				10	19
MeHF <sub>2</sub>	Li	952	935	-	-	-	938,921	71	-	-	-	71	70	-	-	-
	Na	951	882	-	-	-	920,912	105	-	-	-	91	75	-	-	-
	K	946	892	919	928	928	928,920	114	105	103	104	104	77	77	77	77
	Rb	-	-	914	926	925	909,923	-	119	124	120	120	79	80	79	80
	Cs	-	-	916	924	924	904,924	-	135	132	135	135	87	80	80	81
					<b>11</b>	<b>20</b>			<b>12</b>	<b>21</b>			<b>13</b>	<b>22</b>		
MeH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	Na	1228	1227	-	-		1224	141	-	-		114	-	-	98	-
	K	1208	1231	1208	1208		-	-	129	-		-	-	101	101	
	Rb	-	-	1194	1195		-	-	142	-		-	-	103	102	
	Cs	-	-	1182	1182		-	-	160	-		-	-	112	111	
MeH <sub>4</sub> F <sub>5</sub>				<b>14</b>	<b>23</b>	<b>29</b>			<b>15</b>	<b>24</b>	<b>30</b>			<b>16</b>	<b>25</b>	<b>31</b>
	K	1843	1886	1843	1843	1844	-	-	152	151	151	-	-	124	124	123
	Rb	-	-	1829	1830	1827	--	-	165	171	167	-	-	125	125	127
	Cs	-	-	1817	1817	1818	-	-	183	179	182	-	-	134	135	134



Для гидрофторидов состава  $MHF_2$  при переходе от  $LiHF_2$  к  $NaHF_2$  наблюдается резкое увеличение значения энтальпии образования, равное  $\Delta(\Delta H) = 26$  кДж, а при переходе от  $NaHF_2$  к  $KHF_2$  наблюдается слабое уменьшение, равное 8 кДж. В подгруппе  $KHF_2 \rightarrow CsHF_2$  зависимость имеет почти линейный характер к уменьшению. Наблюдается незначительное отклонение для соединения  $RbHF_2$ . Зависимость выражается уравнением:

$-\Delta_f H_{298}^0 = 0,0062n^2 - 0,6235n + 933,62$  при доверительном уровне  $R^2=1$ ,  $n$  – порядковый номер щелочных металлов.

Данная закономерность для гидрофторидов составов  $MH_2F_3$  и  $MH_4F_5$  (рисунок 3) имеет тенденцию к линейному уменьшению и описывается следующим уравнением:  $-\Delta_f H_{298}^0 = 0,013n^2 - 1,8554n + 1244,7$  с  $R^2=1$ .



**Рисунок 3** - Зависимость энтальпии образования  $MH_2F_3$  от порядкового номера щелочного металла.

**Таблица 13** - Рекомендуемые величины термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I группы

Термодинамические характеристики	ЩМ	Состав гидрофторида		
		$MHF_2$	$MH_2F_3$	$MH_4F_5$
$-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	Li	942±20	-	-
	Na	916± 22	1226± 2	-
	K	924 ±26	1214± 17	1843± 8
	Rb	919± 10	1194 ±4	1828 ±7
	Cs	918 ±14	1182 ±5	1817± 7
$S^0$ , Дж/моль·К	Li	71± 3	-	-
	Na	98± 7	127 ±14	-
	K	106± 8	129 ±8	151± 8
	Rb	121± 3	142 ±9	168± 8
	Cs	134 ±6	160 ±10	182 ± 8
$C_p^0$ , Дж/моль·К	Li	70±3	-	-
	Na	75±4	98	-
	K	77±3	101±9	124 ±6
	Rb	80±4	103±9	126 ±6
	Cs	82 ±5	112±10	134± 6

Закономерности изменения  $S^0$  и  $C_p^0$  гидрофторидов от природы элементов IA подгруппы (рисунок 4) имеют идентичный характер. С ростом порядкового номера металла наблюдается возрастание этих термодинамических характеристик гидрофторидов. Наблюдается отличие характеристик гидрофторидов лития (особенно) и натрия от прямолинейной закономерности, характерной соединениям подгруппы калия.



**Рисунок 4** - Закономерности изменения энтропии  $MHF_2$  в зависимости от порядкового номера щелочных металлов.

Для гидрофторидов подгруппы калия данная закономерность имеет линейный характер и описывается уравнением:  $S^0 = 0,7778n + 91,556$  с доверительным уровнем  $R^2=0,9983$ ,  $n$  – порядковый номер металла.

Установлено (таблица 13), что при переходе от бигидрофторидов к полигидрофторидам наблюдается резкое увеличение величины энтальпии образования, энтропии и теплоемкости гидрофторидов.

#### **Сравнительный анализ термической устойчивости и термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I и II групп**

Аналогичные сведения для элементов II группы получены в наших совместных исследованиях. Эти сведения и литературные данные позволили провести сравнительный анализ термической устойчивости и термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I и II групп и установить закономерности изменения исследованных свойств сходных соединений между этими группами.

Результаты тензиметрических исследований процесса термического разложения гидрофторидов I и II групп обобщены и приведены в таблице 14. Сравнительный анализ показал, что в группах с ростом порядкового номера металлов наблюдается симбатное возрастание термической и термодинамической устойчивости исследованных соединений. В ряду  $MHF_2 \rightarrow MH_nF_m$  с увеличением числа координированных молекул фтористого водорода в группах, а также при переходе от катионов I группы ко II группе наблюдается уменьшение исследованных характеристик гидрофторидов. По значениям энтальпии образования гидрофторидов сходного состава

установлено резкое возрастание их при переходе от элементов I группы ко II группе (таблица 15).

**Таблица 14** - Температурный интервал ( $\Delta T$ ) протекания и термодинамические характеристики процесса термического разложения гидрофторидов I и II групп

Группа	Формула	Гидрофториды	$\Delta T$ , К	Термодинамические характеристики		
				$\Delta H_T^0$ , кДж/моль	$\Delta S_T^0$ , Дж/моль·К	$\Delta G^0$ , кДж/моль
I	MHF <sub>2</sub>	LiHF <sub>2</sub>	320-380	52.17±2.1	138.41±3.1	10.60±3.0
		NaHF <sub>2</sub>	310-380	100.05±1.9	120.14±2.3	44.80±3.0
		KHF <sub>2</sub>	430-505	80.81±31	126.14±7.5	42.20±3.0
		RbHF <sub>2</sub> *	-	83.30	120.00	58.50
		CsHF <sub>2</sub> *	-	97.60	135.20	58.10
II	MHF <sub>3</sub>	SrHF <sub>3</sub>	315-395	47.65±2.5	128.07±3.5	39.50±3
		BaHF <sub>3</sub>	367-410	95.69±3.1	140.08±7.5	53.94±3
I	MH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	290-360	104.89±2.3	157.85±3.0	47.40±3.0
		KH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	350-410	83.84±2.5	165.47±5,7	42.10±3.0
		RbH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> *	-	80.00	107.00	45.50
		CsH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> *	-	82.00	122.00	45.60
II	MH <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	SrH <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	304-385	88.50±3.5	186.77±3.7	8.25±3
		BaH <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	295-373	49.12±2.5	127.36±3.7	11.77±3
I	MH <sub>4</sub> F <sub>5</sub>	KH <sub>4</sub> F <sub>5</sub>	300-350	88.70±2.7	189.37±9,7	32,60±3.0
II	MH <sub>2,5</sub> F <sub>4,5</sub>	SrH <sub>2,5</sub> F <sub>4,5</sub>	290-370	24.89±2.0	38.49±1.5	10.43±2

\* - данные оценены нами.

**Таблица 15** - Термодинамические характеристики гидрофторидов I и II групп

Групп	Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль			$S_T^0$ , Дж/моль·К	$C_p^0$ , Дж/моль·К
		тензи-метрия	калори-метрия	рекомендованное		
I	LiHF <sub>2</sub>	952	935	942±20	71±3	70±3
	NaHF <sub>2</sub>	951	882	916±22	98±7	75±4
	KHF <sub>2</sub>	946	892	924±26	106±8	77±3
	RbHF <sub>2</sub> *	928	908	919±10	121±3	80±4
	CsHF <sub>2</sub> *	926	915	918±14	134±6	82±5
II	SrHF <sub>3</sub>	1489	1542	1514	122	-
	BaHF <sub>3</sub>	1491	1562	1492	125	-
I	NaH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	1228	1225	1226±2	127±14	98*
	KH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	1208	1231	1214±7	129±8	101±9
	RbH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> *	1194	1195	1194±4	142±9	103±9
	CsH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> *	1182	1182	1182±5	160±10	112±10
II	SrH <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1769	1887	1820±58	142±2	-
	SrH <sub>2,5</sub> F <sub>4,5</sub>	1856	2045	1930±64	190±2	-
	BaH <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1755	1907	1810±54	162±9	-
I	KH <sub>4</sub> F <sub>5</sub>	1843	1886	1843±8	151±8	124±6
	RbH <sub>4</sub> F <sub>5</sub> *	1830	1827	1828±7	168±8	126±6
	CsH <sub>4</sub> F <sub>5</sub> *	1817	1818	1817±7	182±8	134±6

\* Данные оценены нами.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные условия получения гидрофторидов элементов I группы взаимодействием их карбонатов с раствором плавиковой кислоты (HF). Установлено, что в системе LiF-HF-H<sub>2</sub>O образуется только гидрофторид состава LiHF<sub>2</sub>. В других системах образуются гидрофториды составов NaHF<sub>2</sub> (C≤30) и NaH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (C>35) и гидрофториды составов KHF<sub>2</sub> (C≤35), KH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (C≤43) и KH<sub>4</sub>F<sub>5</sub> (C=45).

2. Установлена закономерность изменения энтальпии процесса получения гидрофторидов Li, Na и K в зависимости от природы катионов и их состава. Для гидрофторидов состава MHF<sub>2</sub> в пределах I группы при переходе от лития к натрию энтальпия процесса уменьшается более чем в два раза. Для гидрофторидов Na и K энтальпия процесса остаётся на одном уровне, равном ≈(60-70) кДж/моль. Наблюдается закономерное возрастание значений энтальпии процесса получения гидрофторидов в зависимости от состава в ряду MHF<sub>2</sub> → MHnFm.

3. Определены интервал температур протекания и химическая схема процесса термического разложения гидрофторидов всех составов. С ростом порядкового номера атомов катионов I группы наблюдается симбатное повышение термической и термодинамической устойчивости гидрофторидов сходных составов.

В ряду MHF<sub>2</sub> → MHnFm и при переходе от катионов I и II групп наблюдается уменьшение термодинамических характеристик гидрофторидов.

4. Полученные экспериментальные сведения о термодинамических характеристиках гидрофторидов лития, натрия и калия позволили полуэмпирическими методами - сравнительного расчёта и разностей рассчитать термодинамические свойства гидрофторидов слоевых аналогов подгруппы калия - рубидия и цезия.

5. Полученные наиболее полные термодинамические сведения позволили установить закономерности изменения термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I группы в зависимости от природы катионов и их состава. Энтальпии образования сходных гидрофторидов в пределах группы уменьшаются с ростом порядкового номера металлов. Для гидрофторидов состава MHF<sub>2</sub> при переходе от LiHF<sub>2</sub> к NaHF<sub>2</sub> наблюдается резкое увеличение значения энтальпии образования, равное Δ(ΔH)=26 кДж, а при переходе от NaHF<sub>2</sub> к KHF<sub>2</sub> наблюдается слабое уменьшение - Δ(ΔH) = 8кДж. В подгруппе KHF<sub>2</sub> → CsHF<sub>2</sub> и полигидрофторидов составов MH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> и MH<sub>4</sub>F<sub>5</sub> закономерность имеет тенденцию к линейному уменьшению.

Для гидрофторидов сходного состава элементов I и II группы наблюдается резкое возрастание термодинамических характеристик.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:  
статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных  
ВАК при Президенте Республики Таджикистан:**

1. **Рузматова, Г.К.** Получение и термодинамические характеристики гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, А.Б. Бадалов, С. Насриддинов, Д.Ш. Шарипов // Изв. АН Республики Таджикистан. – 2010. -№1(138). – С.60-64.
2. **Рузматова, Г.К.** Энтальпия процесса растворения карбоната лития с концентрированными растворами плавиковой кислоты / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, Р. Хаитов, А. Бадалов // Вестник Таджикского технического университета (ТТУ). – 2010. -№2(10). –С.16-19.
3. **Рузматова, Г.К.** Получение, термодинамические характеристики и термическая стабильность гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, С.К. Насриддинов, А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов // Вестник СПбГУ. – 2012. – Сер.4. –Вып.4. –С.89-94.
4. **Рузматова, Г.К.** Получение, термическое разложение и термодинамические характеристики гидрофторидов калия / Г.К. Рузматова, А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов // ДАН Республики Таджикистан. – 2013. –Т.56. -№6. –С.462-467.
5. Бадалов, А.Б. Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторидов стронция / А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, **Г.К. Рузматова** // Вестник СПбГУ. – 2013. –Сер.4. – Вып.2. –С.84-90.
6. **Рузматова, Г.К.** Термическая устойчивость гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов // Вестник Таджикского технического университета. – 2013. -№2(22). –С.10-15.
7. Кодиров, М.З. Калориметрическое определение энтальпии образования гидрофторидов элементов IА подгруппы / М.З. Кодиров, Д.К. Хакимова, **Г.К. Рузматова**, А.Б. Бадалов, М.С. Исломова, А. Аброрхонов // Изв. АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2014. –№2(155). –С.13-18.

***Статьи, опубликованные в материалах конференций:***

8. **Рузматова, Г.К.** Взаимодействие карбоната лития с растворами плавиковой кислоты / Г.К. Рузматова, Д. Шарипов, С. Насриддинов, А. Бадалов, М.С. Исламова // Междунар. конф. по химической термодинамике в России (РССТ-2009). – Казань, 2009. -С. 22-24.
9. Шарипов, Д. Термическое разложение гидрофторидов щелочноземельных металлов / Д. Шарипов, **Г.К. Рузматова**, Д.К. Хакимова, С. Насриддинов, А.Б. Бадалов // Там же: – С.118.
10. Бадалов, А.Б. Термодинамическое разложение и термодинамические характеристики гидрофторидов щелочноземельных металлов / А.Б. Бадалов, **Г.К. Рузматова**, Д.Ш. Шарипов, Д.К. Хакимова, С.

- Насриддинов // XVII Междунар. конф. по химической термодинамике в России. – Казань, 2009. –С.118.
11. **Рузматова, Г.К.** Взаимодействие карбоната лития с растворами плавиковой кислоты / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, С. Насриддинов, М.С. Исломова, А.Б. Бадалов // Матер. VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. –С.22-24.
  12. **Рузматова, Г.К.** Термическая устойчивость гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, С. Насриддинов, Ш.Б. Мирзоева // Респуб. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. –С.80-83.
  13. **Рузматова, Г.К.** Получение гидрофторида лития в системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-HF-LiF-H}_2\text{O}$  / Г.К. Рузматова, М.С. Исломова, Х.И. Эшонкулов, Д.Ш. Шарипов // IV Междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». – Душанбе. -2010. –С.54-58.
  14. Насриддинов, С. Получение и термическая стабильность гидрофторида калия / С. Насриддинов, **Г.К. Рузматова**, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов // Там же. – С.60-63.
  15. **Рузматова, Г.К.** Термическое разложение и термодинамические характеристики гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, Х.А. Зоиров, Д.Ш. Шарипов, С. Насриддинов // Там же. –С.124-127.
  16. Шарипов, Д.Ш. Получение, термическая устойчивость и термодинамические свойства гидрофторида лития / Д.Ш. Шарипов, **Г.К. Рузматова**, С.К. Насриддинов, А.Б. Бадалов // Респуб. науч. конф. «Химия: исследования, преподавание, технологии», посвящ. «Году образования и технических знаний». – Душанбе, 2010. – С.11-12.
  17. **Рузматова, Г.К.** Термическая стабильность гидрофторида калия / Г.К. Рузматова, Д. Шарипов, С. Насриддинов, Х.А. Зоиров // Там же. –С.64-65.
  18. Бадалов, А.Б. Получение, термическая устойчивость и термодинамические свойства гидрофторида лития / А.Б. Бадалов, **Г.К. Рузматова**, С. Насриддинов, Д.Ш. Шарипов // Там же: – С.66-67.
  19. **Рузматова, Г.К.** Термическая стабильность гидрофторида калия состава  $\text{KF-HF}$  / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, Д.К. Хакимова, М.С. Исломова // Республ. науч.-методическая конф. «Проблемы химии, химической технологии и современной металлургии», посвящ. 20-летию Независимости Республики Таджикистан и 55-летию ТТУ им.ак.М.Осими и 15-летию создания факультета «Химическая технология и металлургия» ТТУ. – Душанбе, 2011. –С.50-51.
  20. **Рузматова, Г.К.** Термическая стабильность гидрофторида калия состава  $\text{KF-2HF}$  / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, Х.А. Зоиров // Там же. –С.53-55.
  21. **Рузматова, Г.К.** Термическая стабильность гидрофторида калия состава  $\text{KF-4HF}$  / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, Х.И. Эшонкулов, М.С. Исломова // Там же. –С.55-56.
  22. Хакимова, Д.К. Взаимодействие карбоната лития с фтористоводородной кислотой / Д.К. Хакимова, **Г.К. Рузматова**, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов

- // Респуб. науч.-практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений». – Душанбе, 2011. –С.57-59.
23. Шарипов, Д.Ш. Получение и термическое разложение гидрофторидов калия / Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, **Г.К. Рузматова**, Д.К. Хакимова, А.Б. Бадалов // XXV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии и II молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений». – Суздаль, 2011. –С.307-308.
  24. **Рузматова, Г.К.** Изучение и сравнение термодинамических свойств гидрофторидов щелочных и щелочноземельных металлов / Г.К. Рузматова, Д. Шарипов, С.К. Насриддинов, Д.К. Хакимова, А. Бадалов // Междунар. науч-практ. конф. «Перспективные разработки науки и техники». – Прага, 2011. –С.74-77.
  25. Бадалов, А.Б. Гидрофториды щелочных металлов / А. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, **Г.К. Рузматова**, С. Насриддинов // Там же. – С.169-173.
  26. **Рузматова, Г.К.** Изучение и сравнение термодинамических свойств гидрофторидов щелочных и щелочноземельных металлов / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, Д.К. Хакимова, А.Б. Бадалов // Там же. – С.7-10.
  27. **Рузматова, Г.К.** Термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, Д.К. Хакимова, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, Х.И. Эшонкулов // Междунар. науч.-практ. конф. «Достижения высшей школы». – Болгария, 2011. –Т.28. –С.7-10.
  28. Бадалов, А.Б. Термодинамические характеристики гидрофторидов лития и калия // А. Бадалов, Д. Шарипов, **Г.К. Рузматова**, С.К. Насриддинов, Д.Хакимова // XVIII Междунар. конф. «Химическая термодинамика в России». – Самара, 2011. –Ч.2. –С.102.
  29. Зоиров, Х.А. Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики взаимодействия дигидрофторидов стронция с азотной кислотой / Х.А. Зоиров, Д.Ш. Шарипов, **Г.К. Рузматова**, А.Б. Бадалов // Междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе. -2012. –С.167-170.
  30. **Рузматова, Г.К.** Гидрофториды щелочных металлов / Г.К. Рузматова, С. Насриддинов, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов / 8-ая Междунар. теплофизическая школа. - Душанбе, 2012. -С.169-173.
  31. **Рузматова, Г.К.** Термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторидов щелочных металлов // Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов, С. Насриддинов, Д.К. Хакимова // XIX Междунар. конф. по химической термодинамике в России. – Москва, 2013. – С.153.
  32. **Рузматова, Г.К.** Получение, термическое разложение и термодинамические характеристики гидрофторида натрия / Г.К. Рузматова, А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, К.Н. Назаров, М.А. Болтаев /

Вестник Курган-Тюбинского государственного университета. – 2013. - №2(155). –С.13-18.

33. **Рузматова, Г.К.** Закономерность в изменениях энтальпии образования моногидрофторидов щелочных металлов / Г.К. Рузматова, С. Насриддинов, Д. Шарипов, А. Бадалов // 8-я Междунар. научно-практич. конф. «Перспективы развития науки и образования» -Душанбе, 2016. –С. 148-151.
34. **Рузматова, Г.К.** Термическое разложение и термодинамические свойства гидрофторидов лития и натрия / Г.К. Рузматова, М.С. Исламова, К. Назаров, Д. Насрулоева, А.Бадалов // XVI Междунар. науч. конф. «Химия и инженерная экология». – Казань, РФ, 2016. –С.464-466.
35. **Рузматова, Г.К.** Термодинамические свойства процесса термического разложения гидрофторидов состава  $MHF_2$  (M - Li, Na и K) / Г.К. Рузматова, М.С. Исламова, Д. Шарипов, Д.Д. Камалов, А. Бадалов // 10-я Междунар. теплофизическая школа. - Душанбе-Тамбов, 2016. –С.267.
36. **Рузматова, Г.К.** Матер. II науч.-пр. конфр. «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества», Душанбе, ТТУ им. акад. М.С. Осими, ч.2, 26-27 04.2017, с.225 – 228



## ШАРҲИ МУХТАСАР

ба диссертатсияи Рузматова Гульноз Камоловна дар мавзӯи «Ҳосил кардан ва хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои s-элементҳо», ки барои дарёфти дараҷаи илми номзади илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 02.00.01 – химияи ғайриорганикӣ пешниҳод шудааст.

Гидрофторидҳои элементҳои гуруҳи I тавассути таъсири мутақобилаи карбонатҳои онҳо бо маҳлули кислотаи фторид ҳосил гардидаанд. Дар низоми  $\text{LiF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  танҳо гидрофториди таркиби  $\text{LiHF}_2$  ба вуҷуд меояд. Дар низоми  $\text{NaF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  бо афзудани концентратсияи (C, ваз.%) кислотаи фторид гидрофторидҳои таркиби  $\text{NaHF}_2$  ( $C \leq 30$ ) ва  $\text{NaN}_2\text{F}_3$  ( $C > 35$ ) ҳосил мешаванд, дар низоми  $\text{KF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O} - \text{KHF}_2$  ( $C \leq 35$ ) бошад, гидрофторидҳои таркиби  $\text{KN}_2\text{F}_3$  ( $C \leq 43$ ) ва  $\text{KN}_4\text{F}_5$  ( $C = 45$ ). Муқаррароти тағйирёбии раванди энталпияи ҳосилшавии пайвастагиҳо вобаста аз ҳосиятҳои табиӣ катионҳо ва таркиби онҳо муайян карда шудааст. Барои гидрофторидҳои таркиби  $\text{MHF}_2$  дар ҳудуди гуруҳи I ҳангоми гузариш аз литий ба натрийи раванди энталпия бештар аз ду маротиба кам мешавад. Раванди энталпия барои гидрофторидҳои Na ва K дар як сатҳ қарор дорад ва ба  $\Delta H^0 \approx (60-70)$  кҶ/мол баробар мебошад. Зиёдшавии мутобиқатнокии раванди энталпия ҳосил намудани гидрофторидҳо вобаста аз таркиб дар қатори  $\text{MHF}_2 \rightarrow \text{MH}_n\text{F}_m$  ба мушоҳида мерасанд.

Фосилаи ҳарорат ва нақшаи кимиёвии раванди тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳо, ки дар низоми сечонибаи  $\text{MF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  (M- Li, Na ва K) ҳосил гардидаанд, муайян карда шуданд. Бо зиёдшавии рақами тартибии атоми катионҳо баландшавии устуворнокии ҳароратӣ ва термодинамикии гидрофторидҳои онҳо мушоҳида мешаванд. Дар қатори  $\text{MHF}_2 \rightarrow \text{MH}_n\text{F}_m$ , инчунин ҳангоми гузариш аз катионҳои гуруҳҳои I ва II камшавии ин хусусиятҳои гидрофторидҳо мушоҳида мешаванд.

Маълумотҳои озмоишии ҳосилгардида дар бораи хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳо имконият доданд, ки муқарраротҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳо дар замони гузариш аз  $\text{LiHF}_2$  ба  $\text{NaHF}_2$  якбора зиёд шудани андозаи энталпияи ташаккул ба  $\Delta(\Delta H) = 26$  кҶ баробар ва ҳангоми гузариш аз  $\text{NaHF}_2$  ба  $\text{KHF}_2$  бошад, андозаи ночизи камшавӣ ба  $-\Delta(\Delta H) = 8$  кҶ баробар, мушоҳида мешавад. Барои  $\text{KHF}_2 \rightarrow \text{CsHF}_2$  ва полигидрофторидҳои  $\text{MH}_2\text{F}_3$  ва  $\text{MH}_4\text{F}_5$  муқаррарот тамоюли пастшавиро ба сатҳи хаттӣ дорад. Ҳангоми муқоиса намудани гидрофторидҳои бо ҳам монанди гуруҳи I ва II якбора зиёд гардидани хусусиятҳои термодинамикӣ ба мушоҳида мерасад. Вобастагии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳҳои I ва II аз ҳосиятҳои табиӣ катионҳо ва таркиби онҳо вобаста мебошад.

Рисолаи илмӣ дар 125 саҳифа дарҷ гардида, аз муқаддима, се боб, хулоса, ва 145 номгӯй рӯйхати адабиётҳои истифодашуда иборат мебошад. Кор 29 тасвир ва 47 ҷадвалро дар бар мегирад.

**Калимаҳои калидӣ:** карбонат, элементҳои гуруҳи I ва II, кислотаи плавик, гидрофторид, низом, хусусиятҳои термодинамикӣ, энталпия, энтропия, энергияи Гиббс, муқаррарот, ҳосияти табиӣ катион, ҳосияти табиӣ анион, таркиб.

## РЕЗЮМЕ

**к диссертации Рузматовой Гульноз Камоловны «Получение и термодинамические характеристики гидрофторидов s-элементов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия**

Гидрофториды элементов I группы получены взаимодействием их карбонатов в растворах плавиковой кислоты. В системе LiF-HF-H<sub>2</sub>O образуется только гидрофторид состава LiHF<sub>2</sub>. В системе NaF-HF-H<sub>2</sub>O с повышением концентрации (C, мас.%) плавиковой кислоты образуются гидрофториды составов NaHF<sub>2</sub> (C≤30) и NaH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (C>35), а в системе KF-HF-H<sub>2</sub>O - KHF<sub>2</sub> (C≤35), KH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (C≤43) и KH<sub>4</sub>F<sub>5</sub> (C=45). Установлена закономерность изменения энтальпии процесса получения соединений в зависимости от природы катионов и их состава. Для гидрофторидов MHF<sub>2</sub> в пределах I группы при переходе от лития к натрию энтальпия процесса уменьшается более чем в два раза. Для гидрофторидов Na и K энтальпия процесса остаётся на одном уровне, равном  $\Delta H^0 \approx (60-70)$  кДж/моль. Наблюдается закономерное возрастание энтальпии процесса получения гидрофторидов в зависимости от состава в ряду MHF<sub>2</sub> → MH<sub>n</sub>F<sub>m</sub>.

Определены интервал температур и химическая схема процесса термического разложения гидрофторидов, образующихся в тройных системах MF-HF-H<sub>2</sub>O (M - Li, Na и K). С ростом порядкового номера атомов катионов наблюдается повышение их термической и термодинамической устойчивости. В ряду MHF<sub>2</sub> → MH<sub>n</sub>F<sub>m</sub>, также при переходе от катионов I и II групп наблюдается уменьшение этих характеристик гидрофторидов.

Полученные сведения о термодинамических характеристиках гидрофторидов позволили установить, что закономерности изменения термодинамических характеристик гидрофторидов при переходе от LiHF<sub>2</sub> к NaHF<sub>2</sub> наблюдается резкое увеличение значения энтальпии образования ( $\Delta(\Delta H) = 26$  кДж), а при переходе от NaHF<sub>2</sub> к KHF<sub>2</sub> - слабое уменьшение -  $\Delta(\Delta H) = 8$  кДж. Для KHF<sub>2</sub> → CsHF<sub>2</sub> и полигидрофторидов MH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> и MH<sub>4</sub>F<sub>5</sub> закономерность имеет тенденцию к линейному уменьшению. При сравнении сходных гидрофторидов I и II групп наблюдается резкое их возрастание термодинамических характеристик. Зависимости термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I и II группы имеют идентичный характер в зависимости от природы катионов и их состава.

Диссертация изложена на 125 страницах, состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов и списка литературы из 145 наименований. Работа содержит 29 рисунков и 47 таблиц.

**Ключевые слова:** карбонат, элементы I и II групп, плавиковая кислота, гидрофторид, система, термодинамические характеристики, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, закономерность, природа катиона, природа аниона, состав.

## SUMMARY

**on dissertation of Ruzmatova Gulnoz Kamolovna "Receipt and thermodynamics descriptions of гидрофторидов of s- elements", to the graduate degree of candidate of chemical sciences presented on a competition on speciality 02.00.01 is inorganic chemistry.**

Hydrofluorides of Group I elements were obtained by the interaction of their carbonates in solutions of hydrofluoric acid. In the LiF-HF-H<sub>2</sub>O system only hydrofluoride of the composition LiHF<sub>2</sub> is formed. Hydrofluorides of the compositions NaHF<sub>2</sub> (C≤30) and NaH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (C> 35) are formed in the NaF-HF-H<sub>2</sub>O system with increasing concentration (C, mass%) of hydrofluoric acid, and in the system KF-HF-H<sub>2</sub>O-KHF<sub>2</sub> (C≤35), KH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (C≤43) and KH<sub>4</sub>F<sub>5</sub> (C=45). The regularity of the enthalpy change in the process of obtaining compounds depending on the nature of the cations and their composition was established. For hydrofluorides MHF<sub>2</sub> within the limits of group I, in the transition from lithium to sodium, the enthalpy of the process decreases more than twofold. For the Na and K hydrofluorides, the enthalpy of the process remains at the same level, equal to (60-70) kJ/mol. There is a regular increase in the enthalpy of the process of obtaining hydrofluorides depending on the composition in the series MHF<sub>2</sub> → MH<sub>n</sub>F<sub>m</sub>.

The temperature range and the chemical scheme of the thermal decomposition of hydrofluorides formed in the triple systems MF-HF-H<sub>2</sub>O (M-Li, Na and K) are determined. With increasing atomic number of cation-atoms, an increase in their thermal and thermodynamic stability is observed. In the series MHF<sub>2</sub> → MH<sub>n</sub>F<sub>m</sub>, also in the transition from the cations of groups I and II, these characteristics of the hydrofluorides decrease.

The obtained information on the thermodynamic characteristics of hydrofluorides made it possible to establish that the regularities in the change in the thermodynamic characteristics of hydrofluorides in the transition from LiHF<sub>2</sub> to NaHF<sub>2</sub> show a sharp increase in the enthalpy of formation ( $\Delta(\Delta H) = 26$  kJ), and in the transition from NaHF<sub>2</sub> to KHF<sub>2</sub> - a slight decrease is  $\Delta(\Delta H) = 8$  kJ. For KHF<sub>2</sub> → CsHF<sub>2</sub> and polyhydrofluorides MH<sub>2</sub>F<sub>3</sub> and MH<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, the regularity tends to linear decrease. Comparison of similar hydrofluorides of groups I and II leads to a sharp increase in their thermodynamic characteristics. The dependencies of the thermodynamic characteristics of the hydrofluorides of the elements of Groups I and II have an identical character, depending on the nature of the cations and their composition.

The thesis is presented on 125 pages, consists of an introduction, three chapters, conclusion, conclusions and a list of literature from 145 titles. The work contains 29 figures and 47 tables.

**Key words:** carbonate, elements of groups I and II, hydrofluoric acid, hydrofluoride, system, thermodynamic characteristics, enthalpy, entropy, Gibbs energy, regularity, cation nature, anion nature, composition.

Разрешено к печати 12.01.2018.  
Подписано в печать 26.01.2018.  
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16  
Гарнитура литературная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,63. Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в типографии **«Донишварон»**.  
734063, г. Душанбе, ул. Амоналная, 3/1  
Тел.: 915-14-45-45. E-mail: donishvaron@mail.ru