На правах рукописи

ЛАПТАШ Наталья Михайловна

ФТОРО- И ОКСОФТОРОМЕТАЛЛАТЫ АММОНИЯ: ХИМИЯ, СТРОЕНИЕ, ДИНАМИЧЕСКИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ БЕСПОРЯДОК

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Владивосток – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии Дальневосточного отделения РАН

Научный консультант	доктор физико-математических наук, профессор, лауреат Государственной премии РФ **Габуда Святослав Петрович** (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск)
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор **Аввакумов Евгений Григорьевич** (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск)
	доктор химических наук, профессор **Мороз Элла Михайловна** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск)
	доктор химических наук, профессор **Сергиенко Владимир Семенович** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва)
Ведущая организация:	Новосибирский государственный университет

Защита диссертации состоится " 01 " июня 2011 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан " " апреля 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Экспоненциальный рост исследовательской активности наблюдается в последнее десятилетие в области нанонауки и нанотехнологий, в особенности это касается наноразмерных диоксидов титана и кремния. Особый акцент делается на их фотокаталитической активности, которая усиливается легированием азотом или фтором (N/F допирование) [1]. Фторо- или оксофторотитанаты аммония, изначально содержащие в своем составе азот и фтор, могут служить прекурсорами для синтеза модифицированного подобным образом наноразмерного TiO_2. $(NH_4)_2TiF_6$ используется в последнее время для получения мезопористых кристаллов NH_4TiOF_3 и TiO_2 [2, 3], представляющих собой кристаллографически упорядоченные ансамбли нанокристаллов.

В естественных процессах упорядоченное движение уступает место неупорядоченному. Задача стоит в выделении упорядоченного движения из неупорядоченного, что представляет собой по существу не что иное, как создание из природных материалов искусственных структур [4]. Для получения аммонийно-фторидных комплексов из природных минеральных компонентов используют фториды аммония (NH_4F, NH_4HF_2) [5], однако химия и состав продуктов реакций фторирования требуют уточнения, предлагаемые механизмы процессов носят дискуссионный характер, а сведения о физико-химических свойствах образующихся комплексов противоречивы.

Несмотря на то что многие из фторометаллатов аммония известны еще с середины 19 века и описаны впервые швейцарским химиком Мариньяком (Marignac), до сих пор не были определены их кристаллические (а известные требовали уточнения) структуры. Для большинства кристаллов, содержащих тетраэдрический катион аммония, характерен ориентационный беспорядок [6], однако сведения о беспорядке в кристаллах фторо- и оксофторометаллатов аммония ограничены, а существующие модели разупорядочения нуждаются в уточнении или критическом анализе. В особенности это касается оксофторидных соедине-

ний. Кислород и фтор, обладая близкими ионными радиусами, вносят свою специфику в проблему ориентационной неупорядоченности фтор-кислородных полиэдров в исследуемых кристаллах. В неупорядоченных структурах из-за сходства рассеивающих факторов кислорода и фтора (O^{2-} и F^{-}) трудно различить структурные позиции, занимаемые этими атомами, с использованием обычных дифракционных методов (рентгеновской дифракции, нейтронографии, электронографии). Кристаллографический фтор-кислородный (O/F) беспорядок как следствие ориентационной неупорядоченности фтор-кислородных полиэдров скрывает их истинную геометрию. Являясь же по своей природе полярными и нецентросимметричными, оксофторидные анионы стратегически важны в качестве строительных блоков при синтезе новых полярных материалов, обладающих широким набором таких полезных свойств, как пиро-, сегнето-, пьезоэлектричество, генерация второй гармоники (ГВГ) [7].

При изменении температуры аммонийные соли испытывают фазовые переходы (ФП) типа порядок-беспорядок, сопровождающиеся значительными изменениями энтропии [6, 8]. В случае оксофторометаллатов аммония такие данные на момент наших исследований отсутствовали.

Целью настоящей работы явилось комплексное исследование фторо- и оксофторометаллатов аммония как прекурсоров для создания перспективных функциональных материалов, которые могут быть получены непосредственно из природных минеральных компонентов в результате фторирования с использованием NH_4HF_2.

При этом решались следующие **задачи**:

– изучение взаимодействия природных материалов с гидродифторидом аммония;

– исследование состава и кристаллической структуры продуктов фторирования – фторо- и оксофторометаллатов аммония;

– изучение природы беспорядка и фазовых переходов в кристаллах фторо- и оксофторометаллатов аммония;

– исследование характера термического, гидролитического и пирогидролитического поведения аммонийно-фторидных комплексов;

– создание и отработка фторидных способов анализа и переработки природных материалов с использованием NH_4HF_2.

Научная новизна работы

– Определены закономерности строения и фазовых превращений в кристаллах фторо- и оксофторометаллатов аммония, являющихся прекурсорами для синтеза функциональных материалов, получаемых из природных минеральных компонентов в результате фторирования с использованием NH_4HF_2; выявлена высокая симметрия комплексов как результат динамического ориентационного беспорядка как аммонийных групп, так и анионных полиэдров.

– Установлено, что ориентационный беспорядок в кристаллах фторо- и оксофторометаллатов аммония имеет динамическую природу. Изменение динамического поведения структурных единиц при понижении температуры приводит к фазовым переходам типа порядок-беспорядок, характеризующимся довольно большим изменением энтропии. Впервые в таких крайне неупорядоченных структурах установлена возможность идентификации атомов O и F на локальном уровне и выявления реальной геометрии фтор-кислородного полиэдра.

– Установлена зависимость термического поведения аммонийных фтороэльпасолитов от характера динамического ориентационного разупорядочения аммонийных групп в их структурах. Впервые показано, что $(NH_4)_2SiF_6$ инконгруэнтно сублимирует с образованием биядерного комплекса кремния $Si_2F_7NH_2NH_3$, состоящего из двух сочлененных по грани октаэдров с двумя атомами F и NH_2 группой в качестве мостиковых атомов. Процессы олигомеризации (димеризации, полимеризации) сопровождают гидролитическое и пирогидролитическое разложение исследуемых фторокомплексов.

– Впервые дана интерпретация полосы в области 700–800 $см^{-1}$ в колебательных спектрах неорганических фторидов как деформационного колебания трехатомной системы O–H···F с сильной водородной связью или как синхрон-

ного (M–O, F) валентного колебания в динамически разупорядоченных полиэдрах.

Практическая значимость работы

– Полученные экспериментальные данные и развитые представления о порядке и беспорядке в кристаллах фторо- и оксофторометаллатов аммония вносят вклад в химию и кристаллохимию неорганических фторидов, открывают возможности структурно-химического дизайна новых неорганических материалов.

– Сведения о 20 комплексных фторидах внесены в базу данных PDF-2 и могут быть использованы в качестве справочной информации, в частности, данные по NH_4TiOF_3 использованы для идентификации этого соединения в серии недавних публикаций, посвященных синтезу мезопористого TiO_2.

– Наличие ИК полосы в области 700–800 $см^{-1}$ может служить индикатором присутствия кислорода (оксида, гидроксида) в составе неорганического фторидного соединения.

– Нестехиометрические оксифториды молибдена и вольфрама, обладающие полупроводниковыми свойствами, нестехиометрический допированный азотом оксифторид титана, являющийся эффективным УФ-абсорбером, могут найти применение в соответствующих областях техники. Соединение $Rb_2WO_2F_4$ может быть использовано в качестве перспективного люминофора и материала для нелинейной оптики.

– Полученные данные по химии и физико-химическим свойствам исследуемых соединений легли в основу создания новых способов определения кремния, сопутствующих элементов и микропримесей в кремнийсодержащих материалах и в основу разработки новых способов переработки минерального сырья (шеелитовых и ильменитовых концентратов).

На защиту выносятся следующие положения:

– результаты исследования взаимодействия различных групп неорганических соединений, включая минералы, с NH_4HF_2 с получением фторо- и оксоф-

торометаллатов аммония;

– состав и кристаллическая структура ряда фторо- и оксофторометаллатов аммония;

– природа ориентационного беспорядка в исследуемых соединениях и возможность идентификации атомов фтора и кислорода на локальном уровне в динамически разупорядоченных структурах оксофторидных соединений;

– механизм фазовых переходов в кристаллах фторо- и оксофторометаллатов аммония;

– природа полосы в области 700–800 см$^{-1}$ в колебательных спектрах неорганических фторидных соединений;

– характер термического поведения и закономерности гидролитического и пирогидролитического разложения фторо- и оксофторометаллатов аммония;

– фторидные способы анализа и переработки природных материалов с использованием NH_4HF_2.

Личный вклад автора. Автору принадлежат замысел и формулировка задач исследования, проведение основной части экспериментов по фторированию природных минералов, синтез фторо- и оксофторометаллатов аммония в виде качественных монокристаллов, творческое соучастие в проведении структурных (совместно с к.х.н. А.А. Удовенко) и физико-химических исследований аммонийно-фторидных комплексов, интерпретация и обобщение полученных данных с учетом критического отношения автора к имеющимся в литературе сведениям, подготовка публикаций по теме диссертации. Калориметрические исследования ФП во фторо- и оксофторометаллатах аммония (под руководством д.ф.-м.н. И.Н. Флерова) с участием автора проведены в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск) при плодотворном совместном обсуждении полученных результатов. Автору принадлежат также идеи практического использования исследуемых соединений, основные из которых были реализованы совместно с к.х.н. И.Г. Масленниковой и к.х.н. Л.Н. Куриленко (способ переработки ильменитовых концентратов и фторидные способы

пробоподготовки в анализе кремнийсодержащих материалов).

Апробация работы. Основные результаты работы доложены автором лично и обсуждены на 12 (Берлин, Германия, 1998), 13 (Бордо, Франция, 2001), 14 (Познань, Польша, 2004), 15 (Прага, Чехия, 2007), 16 (Любляна, Словения, 2010) Европейских и 14 (Иокогама, Япония, 1994), 15 (Ванкувер, Канада, 1997), 16 (Дарем, Англия, 2000), 17 (Шанхай, Китай, 2005), 18 (Джексон Хол, Вайоминг, США, 2009) Международных симпозиумах по химии фтора; на IX симпозиуме по химии неорганических фторидов (Череповец, 1991); на XX Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001); на I (Новосибирск, 2003), II (Томск, 2006), III (Владивосток, 2008) Международных сибирских семинарах “Advanced Inorganic Fluorides” (ISIF). Материалы работы, связанные с аналитическими исследованиями, докладывались на двух конференциях “Аналитика Сибири и Дальнего Востока” (Новосибирск, 2000; Новосибирск, 2004); двух Международных конференциях по аналитической химии “Trends in Sample Preparation” (Грац, Австрия, 2004 и 2007) и на Международном совещании по аналитической химии “International Congress on Analytical Science” (ICAS) (Москва, 2006). Результаты работы в виде приглашенного доклада были представлены на международном Тихоокеанском химическом конгрессе “Pacifichem 2010” (Гонолулу, Гавайи, США, 2010).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 55 статьях, получено авторское свидетельство СССР и 5 патентов РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и выводов. Работа изложена на 282 страницах, включая 120 рисунков, 40 таблиц и список цитируемой литературы из 430 наименований.

Работа выполнена в соответствии с плановой тематикой НИР Института химии ДВО РАН по двум темам: “Фундаментальные исследования физико-химических проблем направленного синтеза веществ и создания на их основе материалов с уникальными свойствами, перспективных для морских технологий и техники”, № государственной регистрации 01.2009.64163; “Развитие тео-

ретических основ комплексного использования техногенного и природного (в первую очередь минерального) сырья Дальнего Востока, включая ресурсы моря”, № государственной регистрации 01.2009.64164, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), гранты № 94-03-08556 (“Нестехиометрия в оксифторидах (фторидах) переходных металлов”), № 98-03-32473 “Твердофазное фторирование неорганических соединений: проявления нестехиометрии, смешанной валентности” и № 01-03-32719 “Порядок-беспорядок в неорганических комплексных фторидах: взаимосвязь с нестехиометрией, смешанной валентностью”. Проект “Фторидно-атомно-абсорбционный способ определения кремния” был поддержан грантом ДВО РАН по программе “Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов” Отделения химии и наук о материалах РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 посвящена реакциям фторирования с использованием NH_4HF_2. Отмечается высокая реакционная способность фторирующего реагента по отношению к различным группам неорганических соединений (оксиды, гидроксиды, металлаты). Особое внимание уделено взаимодействию исходных компонентов при комнатной температуре, дан критический анализ имеющихся в литературе сведений по описанию химии процессов фторирования исходных соединений, термодинамических расчетов реакций с участием NH_4HF_2, интерпретации термических кривых. Отмечается, что нередко упускается из виду экзотермический характер реакций с участием NH_4HF_2.

В табл. 1 приведена термодинамическая оценка возможных реакций фторирования кремнийсодержащих минералов различного состава и строения с образованием двойной соли $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F = (NH_4)_3SiF_7$, показывающая, что все минералы взаимодействуют с NH_4HF_2 с экзоэффектом.

Таблица 1

Изменение термодинамических функций реакций взаимодействия кремнийсодержащих минералов с NH_4HF_2

№№ п.п	Реакция фторирования	$-\Delta H^o_{298}$ кДж	$-\Delta G^o_{298}$ кДж
1 кварц	$SiO_2 + 3.5NH_4HF_2 = (NH_4)_3SiF_7 + 0.5NH_3 + 2H_2O$	21.3	65.0
2 волластонит	$CaSiO_3 + 4.5NH_4HF_2 = CaF_2 + (NH_4)_3SiF_7 + 1.5NH_3 + 3H_2O$	44.9	140.8
3 ларнит	$Ca_2SiO_4 + 5.5NH_4HF_2 = 2CaF_2 + (NH_4)_3SiF_7 + 2.5NH_3 + 4H_2O$	112.9	261.5
4 циркон	$ZrSiO_4 + 7NH_4HF_2 = (NH_4)_3ZrF_7 + (NH_4)_3SiF_7 + NH_3 + 4H_2O$	53.0	134.5
5 каолинит	$Al_2Si_2O_7{\cdot}2H_2O + 13NH_4HF_2 = 2(NH_4)_3AlF_6 + 2(NH_4)_3SiF_7 + NH_3 + 9H_2O$	488.0	605.8
6 топаз	$Al_2SiO_4(OH)_2 + 9.5NH_4HF_2 = 2(NH_4)_3AlF_6 + (NH_4)_3SiF_7 + 0.5NH_3 + 6H_2O$	467.0	583.3
7 хлорит	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8 + 20NH_4HF_2 = 6MgF_2 + 4(NH_4)_3SiF_7 + 8NH_3 + 18H_2O$	39.0	580.3
8 диопсид	$CaMgSi_2O_6 + 9NH_4HF_2 = CaF_2 + MgF_2 + 2(NH_4)_3SiF_7 + 3NH_3 + 6H_2O$	56.9	249.9
9 форстерит	$Mg_2SiO_4 + 5.5NH_4HF_2 = 2MgF_2 + (NH_4)_3SiF_7 + 2.5NH_3 + 4H_2O$	58.1	204.1
10 сфен	$CaTiSiO_5 + 8NH_4HF_2 = CaF_2 + (NH_4)_3TiF_7 + (NH_4)_3SiF_7 + 2NH_3 + 5H_2O$	28.7	164.9
11 анортит	$CaAl_2Si_2O_8 + 14NH_4HF_2 = CaF_2 + 2(NH_4)_3AlF_6 + 2(NH_4)_3SiF_7 + 2NH_3 + 8H_2$	539.9	680.3

Действительно, отчетливо выраженные экзоэффекты наблюдаются на термических кривых фторирования каркасного кварца (рис. 1) и слоистого хлорита (рис. 2). Отсутствие экзоэффекта в случае вермикулита (рис. 3) связано с полным взаимодействием исходных компонентов уже при растирании смеси при комнатной температуре (RT), так что глубокий эндоэффект при 125 ^oC связан с удалением NH_3 и H_2O ($\Delta m_{эксп.}$ = 21.9 %, $\Delta m_{рассчит.}$ = 23.2 %).

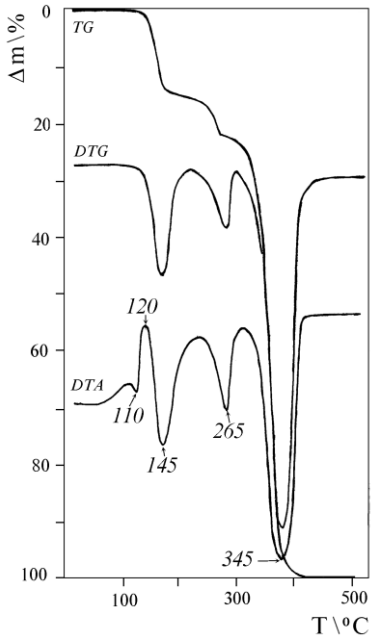


Рис. 1. Термогравиграмма смеси SiO_2 + 3.5NH_4HF_2.

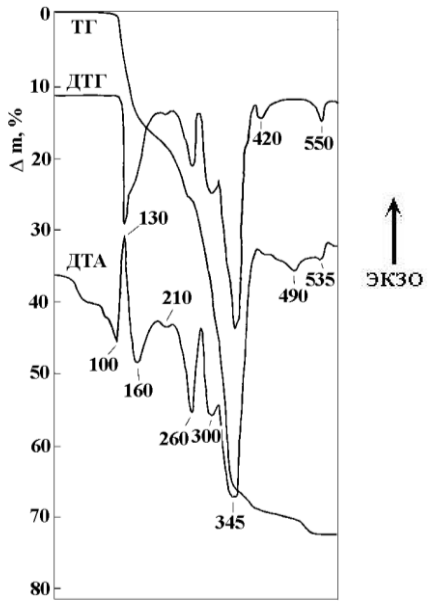


Рис. 2. Термогравиграмма смеси хлорита с NH_4HF_2 в массовом отношении 1:2.25.

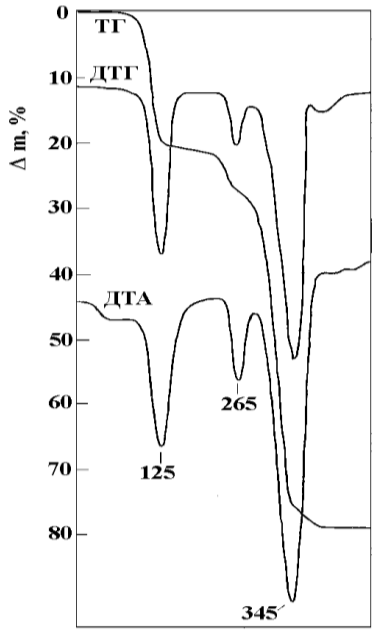


Рис. 3. Термогравиграмма смеси вермикулита с NH_4HF_2 в массовом отношении 1:2.20.

Соответствующие реакции фторирования хлорита и вермикулита выглядят следующим образом:

$$Mg_2Al_4Si_3O_{10}(OH)_8 + 24.5NH_4HF_2 = 2MgF_2 + 4(NH_4)_3AlF_6 + 3(NH_4)_3SiF_7 + 3.5NH_3 + 18H_2O, \quad (1.1)$$

$$CaMg_5FeAl_3Si_5O_{20}(OH)_4{\cdot}8H_2O + 35.5NH_4HF_2 = CaF_2 + 5MgF_2 + (NH_4)_3FeF_6 + 3(NH_4)_3AlF_6 + 5(NH_4)_3SiF_7 + 8.5NH_3 + 32H_2O. \quad (1.2)$$

Экзотермическое фторирование <u>ленточного</u> амфибола и <u>цепочечного</u> диопсида протекает в соответствии с уравнениями:

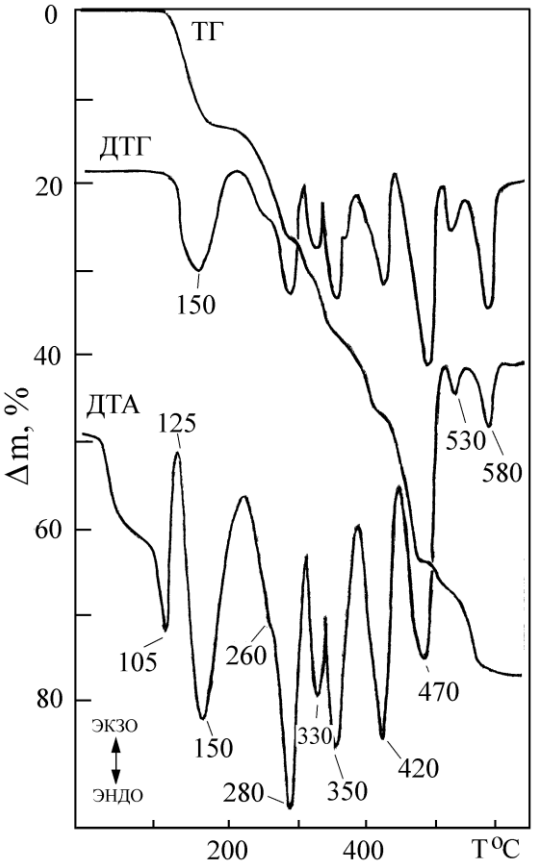
$$Ca_2Mg_3Fe^{2+}{}_2Fe^{3+}{}_{0.7}Al_2Si_6O_{22}(OH)_2 + 37.1NH_4HF_2 = 2CaF_2 + 3MgF_2 + 2NH_4FeF_3 + 0.7(NH_4)_3FeF_6 + 2(NH_4)_3AlF_6 + 6(NH_4)_3SiF_7 + 9NH_3 + 24H_2O, \quad (1.3)$$

$$CaMgSi_2O_6 + 9NH_4HF_2 = CaF_2 + MgF_2 + 2(NH_4)_3SiF_7 + 3NH_3 + 6H_2O. \quad (1.4)$$

Далеко не полностью осуществляется взаимодействие <u>островных</u> силикатов – берилла, топаза, циркона. Кинетические затруднения в данном случае снимаются при проведении фторирования под давлением собственных паров в тефлоновых автоклавах при 200 ^oC.

Основной продукт фторирования кремнийсодержащих минералов – двойная соль $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$ – была выделена в виде монокристаллов, уточнена ее тетрагональная структура. Под рентгеновским излучением меняются параметры ячейки, т. е. соединение претерпевает ФП, устойчива модификация: P4/*mbm*; a = 8.072(1), c = 5.859(1) Å; Z = 2. Аналогичным образом ведут себя родственные двойные соли германия и титана. Германиевый комплекс $(NH_4)_2Ge(OH)_xF_{6-x} \cdot NH_4F$ (x = 0.2) (P4/*mbm*, a = 8.234, c = 5.952 Å) изоструктурен $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$, в случае $(NH_4)_2Ti(OH)_xF_{6-x} \cdot NH_4F$ (x = 0.4) устойчива модификация с параметрами: P4*nc*, a = 11.970, c = 11.862 Å.

Наиболее подробно исследовано фторирование природного минерала ильменита (рис. 4), также сопровождающееся экзоэффектом. Последующие стадии (выше 200 °C) связаны с термическим разложением фтороферратов и фторотитанатов аммония, характеризующихся нестехиометричностью составов, связанных с частичным изоморфным замещением фторид-ионов на



1. $0.8FeTiO_3 \cdot 0.1Fe_2O_3 + 4.4NH_4HF_2 =$
$0.8(NH_4)_3Ti(OH)_{0.4}F_{6.6} + 0.2(NH_4)_{2.8}Fe(OH)_{0.2}F_{5.6} +$
$0.8NH_4H_{0.4}FeO_{0.2}F_3 + 0.64NH_3 + 2.18H_2O$, (1.5)

2. $(NH_4)_3Ti(OH)_{0.4}F_{6.6} = (NH_4)_2Ti(OH)_{0.4}F_{5.6} + NH_3 + HF$, (1.6)

3. $(NH_4)_{2.8}Fe(OH)_{0.2}F_{5.6} = FeF_2 + 0.17N_2 + 2.47NH_3 +$
$3.6HF + 0.2H_2O$, (1.7)

4. $NH_4H_{0.4}FeO_{0.2}F_3 = FeF_2 + NH_3 + HF + 0.2H_2O$, (1.8)

5. $(NH_4)_2Ti(OH)_{0.4}F_{5.6} = NH_4TiO_{0.4}F_{4.2} + NH_3 + 1.4HF$, (1.9)

6. $NH_4TiO_{0.4}F_{4.2} = NH_4TiO_{0.4}F_{4.2}\uparrow$ (инконгруэнтная сублимация), (1.10)

7. $FeF_2 + NH_4TiO_{0.4}F_{4.2} = FeTiF_6 + NH_3 + 0.2HF + 0.4H_2O$, (1.11)

8. $FeTiF_6 = FeF_2 + TiF_4\uparrow$. (1.12)

Рис. 4. Термогравиграмма свежеприготовленной смеси ильменита с NH_4HF_2 (массовое соотношение 1:2) в квазиизобарических условиях, внешняя атмосфера – аргон.

гидроксид. Следует отметить, что фтороферрат(II) аммония $NH_4H_{0.4}FeO_{0.2}F_3$ кристаллизуется в кубической сингонии (структурный тип перовскита), а фтороферрат(III) аммония $(NH_4)_{2.8}Fe(OH)_{0.2}F_{5.6}$ принадлежит структурному типу эльпасолита.

Высокосимметричные фазы образуются также при фторировании кальцийсодержащих минералов – кальцита и шеелита, взаимодействующих с NH_4HF_2 уже при растирании с образованием кубического флюорита CaF_2 и соответствущих оксофторовольфраматов аммония в случае шеелита:

$$CaCO_3 + NH_4HF_2 = CaF_2 + NH_3 + CO_2 + H_2O, \qquad (1.13)$$

$$2CaW0_4 + 7NH_4HF_2 \xrightarrow{RT} 2CaF_2 + (NH_4)_2W0_3F_2 + (NH_4)_3W0_3F_3 + 2NH_4HF_2 + HF$$

$$+ 2H_20 \xrightarrow{100-200\,^0C} 2CaF_2 + 2(NH_4)_3W0_2F_5 + NH_3 + 4H_2O. \qquad (1.14)$$

Оксофторовольфраматы аммония $(NH_4)_3W0_3F_3$ и $(NH_4)_3W0_2F_5$ также являются кубическими и принадлежат к структурному типу эльпасолита. Кубические аммонийсодержащие нестехиометрические оксифториды вольфрама (структурный тип ReO_3) общей формулы $(NH_4)_yWO_{3-x}F_x$ ($x = 0.4–0.9$, $y \leq 0.3$) – конечные продукты разложения $(NH_4)_3W0_2F_5$ кубической и тетрагональной модификаций (последняя обнаружена нами впервые). Методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) в сочетании с ЭПР показано, что вольфрам в них находится в степени окисления +4, +5 и +6. То же касается кубических нестехиометрических оксифторидов молибдена $(NH_4)_yMoO_{3-x}F_x$ ($x = 0.8$, $y = 0.2$). В ромбических оксифторидах молибдена ($x = 0.05–0.2$, $y \leq 0.07$) присутствуют Mo^{5+} и Mo^{6+}. Наличие смешанной валентности в исследуемых оксифторидах сказывается на характере их термического разложения, химической устойчивости, электропроводности. В отличие от системы $MO_{3-x}F_x$ (M = Mo, W), когда при $x > 0.25$ оксифториды являются соединениями с металлической проводимостью, исследуемые оксифториды обладают полупроводниковыми свойствами при всех значениях x. Восстановление оксифторидов Mo и W водородом до металла протекает при более низких температурах, чем восстановление их триоксидов (800–900 вместо 1000–1100 ^oC).

При фторировании фторапатита $Ca_5(P0_4)_3F$ (полностью взаимодействующего с NH_4HF_2 уже при RT) следует иметь в виду, что до 80 % фосфора выделяется в газовую фазу при 200–400 ^oC, вероятнее всего, в виде POF_3, остальная часть образует фторфосфатное стекло $[(NH_4)_xH_{1-x}PO_{3-y}F_{2y}]_n$ ($x < 0.5$; $y < 0.1$).

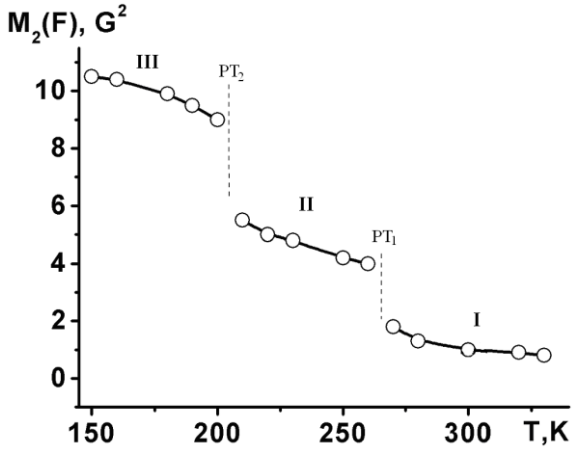
Из сульфидных минералов фторированию подвергается только нестехиометрический пирротин $Fe_{1-x}S$ ($0 < x < 0.15$). В процессе фторирования образуется элементная сера. Состав образующихся фтороферратов аммония зависит от степени доступа кислорода воздуха. Обнаруживаются кубические фазы фтороперовскита и фтороэльпасолита, а также смешанновалентный фтороферрат аммония $NH_4Fe_2F_6$, принадлежащий к структурному типу пирохлора. Природные сульфиды по составу, близкие к стехиометрии, такие как сфалерит ZnS, галенит PbS, троилит FeS, пирит FeS_2, халькопирит $CuFeS_2$, арсенопирит FeAsS и молибденит MoS_2 с NH_4HF_2 не взаимодействуют.

Итак, самопроизвольные экзотермические реакции взаимодействия природных минералов с NH_4HF_2 приводят к образованию высокосимметричных фаз фторо- и оксофторометаллатов аммония, самую большую группу которых составляют кубические фтороэльпасолиты $(NH_4)_3MF_6$ (M = Al, Cr, Ga, Sc, In, Fe, Mn), $(NH_4)_3ZrF_7$, $(NH_4)_3NbOF_6$, $(NH_4)_3Mo(W)O_3F_3$, $(NH_4)_3WO_2F_5$. Причина высокой симметрии заключается в разупорядочении структурных единиц в катионных и анионных подрешетках кристаллов рассматриваемого класса.

В **главе 2** рассмотрены **ориентационный беспорядок и ФП в кристаллах фторо- и оксофторометаллатов аммония**. Монокристальные образцы комплексов, пригодные для рентгеноструктурных (РСА) исследований, получены из фторидных водных растворов по известным или оригинальным методикам. Общая закономерность синтеза монокристаллов фтороэльпасолитов $(NH_4)_3MX_6$ или $(NH_4)_3MX_7$ (x = O, F) состоит в необходимости использования значительного избытка NH_4F в растворе и аммиачного гидролиза исходных горячих растворов для получения оксофторокомплексов. С использованием современного дифрактометра SMART-1000 CCD были исследованы кристалличе-

ские структуры серии фтороэльпасолитов: $(NH_4)_3AlF_6$ (I), $(NH_4)_3TiOF_5$ (II), $(NH_4)_3FeF_6$ (III) и $(NH_4)_3WO_3F_3$ (IV). Прежде всего, решался вопрос о размещении атомов лигандов в кубической *Fm*3*m* ячейке (Z = 4). Из четырех возможных вариантов размещения лигандов X (F, O) вокруг центрального атома в ячейке с приемлемой октаэдрической геометрией MX_6 (табл. 2) и соответствующей заселенностью: 24*e* (1), 96*k* (1/4), 24*e* (1/3) + 96*j* (1/6) и 192*l* (1/8) – предпочтение отдано смешанной (расщепленной) позиции 24*e*+96*j*. Уточнение структуры с размещением X атомов в 24*e* позиции дает относительно высокий R_1, особенно для I–III комплексов, и увеличенные изотропные тепловые параметры (0.130 – 0.159 $Å^2$) для II–IV.

Из распределения атомов лигандов в смешанной 24*e*+96*j* позиции вытекают как минимум шесть ориентаций октаэдров. Ориентационная разупорядоченность октаэдров имеет динамическую природу, о чем свидетельствуют ЯМР ^{19}F данные (рис. 5). Такой характер зависимости второго момента (M_2) от температуры наблюдается для всех аммонийных фтороэльпасолитов.



При понижении температуры наблюдается переход от изотропных реориентаций октэдров к жесткой решетке. Скачок M_2 при 265 К совпадает с температурой ФП, найденной калориметрией.

Рис. 5. Температурная зависимость второго момента (M_2) ЯМР ^{19}F спектра $(NH_4)_3TiOF_5$.

На рис. 6 представлены температурные зависимости теплоемкости $(NH_4)_3TiOF_5$ и $(NH_4)_3WO_3F_3$ в широком интервале температур. Скачкообразное изменение параметров ячейки и острый пик теплоемкости позволяют предположить, что структурные превращения в этих соединениях являются ярко выраженными фазовыми переходами первого рода.

Таблица 2

Данные уточнения кристаллических структур аммонийных фтороэльпасолитов

Соединение		$(NH_4)_3AlF_6$ (I)				$(NH_4)_3TiOF_5$ (II)				$(NH_4)_3FeF_6$ (III)				$(NH_4)_3WO_3F_3$ (IV)		
Позиция / Парам.		24e	96k	24e+96j	192*l*	24e	96k	24e+96j	192*l*	24e	96k	24e+96j	192*l*	24e	96k	24e+96j
X(1)	x	0	0.0224(1)	0	0.0202(2)	0	0.0240(2)	0	0.0181(2)	0	0.0301(1)	0	0.0233(2)	0	0.0262(2)	0
	y	0	0.0224(1)	0	0.0406(2)	0	0.0240(2)	0	0.0472(2)	0	0.0301(1)	0	0.0418(2)	0	0.0262(2)	0
	z	0.1966(2)	0.1947(1)	0.1969(2)	0.1942(1)	0.2025(2)	0.2009(1)	0.2025(2)	0.1999(1)	0.2062(2)	0.2035(1)	0.2082(3)	0.2031(1)	0.2025(3)	0.2005(2)	0.2025(3)
X(2)	y	-	-	0.0536(2)	-	-	-	0.0643(2)	-	-	-	0.0632(2)	-	-	-	0.0637(3)
	z	-	-	0.1923(1)	-	-	-	0.1975(2)	-	-	-	0.2005(2)	-	-	-	0.1985(2)
U_{iso}(X), Å^2		0.076(8)	0.038(3)	0.063(3) 0.042(2)	0.036(2)	0.130(9)	0.061(3)	0.054(3) 0.050(2)	0.056(2)	0.151(9)	0.068(3)	0.070(2) 0.052(2)	0.066(2) 0.054(2)	0.159(9)	0.064(5)	0.066(6) 0.055(4)
R1(%)		5.79	2.91	2.40	2.36	5.27	3.64	2.55	2.63	4.04	1.89	1.68	1.58	1.73	1.31	1.17
N(Fo)		89	89	89	89	93	93	93	93	94	94	94	94	83	83	83
GooF		1.082	1.046	1.052	1.084	0.998	1.014	1.030	0.996	1.066	1.044	1.006	0.996	1.008	0.995	1.011
(A-X), Å		1.758(2)	1.764(1)	2x1.761(1) 4x1.785(1)	1.783(1)	1.845(1)	1.856(1)	2x1.845(2) 4x1.892(2)	1.878(1)	1.879(2)	1.894(1)	2x1.894(2) 4x1.914(2)	1.900(1)	1.854(2)	1.867(2)	2x1.854(3) 4x1.909(2)
$(X-X)_{min}$,Å		2.486(6)	6x2.478(3)	8x2.507(3)	2.420(3)	2.609(3)	6x2.606(3)	8x2.643(6)	2.497(3)	2.657(6)	6x2.650(3)	8x2.693(5)	2.601(3)	2.622(6)	6x2.618(6)	8x2.661(6)
$(X-X)_{max}$, Å		2.486(6)	6x2.510(3)	4x2.525(3)	2.619(3)	2.609(3)	6x2.643(3)	4x2.676(6)	2.806(3)	2.657(6)	6x2.707(3)	4x2.707(5)	2.773(3)	2.622(6)	6x2.661(6)	4x2.700(6)
XAX(^{o})		12x90	89.3- 90.7(1)	12x90	85.5- 94.5(1)	12x90	89.2- 90.8	12x90	83.3- 96.7(1)	12x90	88.8- 91.2(1)	12x90	86.3- 93.7(1)	12x90	89.1- 90.9(1)	12x90
n*		1	4(8)	6	8(24)	1	4(8)	12 или 36	8(24)	1	4(8)	6	8(24)	1	4(8)	48

*достаточное и максимальное (в скобках) число невырожденных эквивалентных ориентаций MX_6 октаэдров.

Величины изменения энтальпии и энтропии (ΔS) для вольфрамового комплекса составляют 3370±250 J/mol и 16.9±1.2 J/mol·K (Rln8) соответственно, для титанового – 4820±250 J/mol и 18.1±1.0 J/mol·K (Rln9) соответственно. Такие большие величины ΔS характерны для фазовых переходов типа порядок-беспорядок.

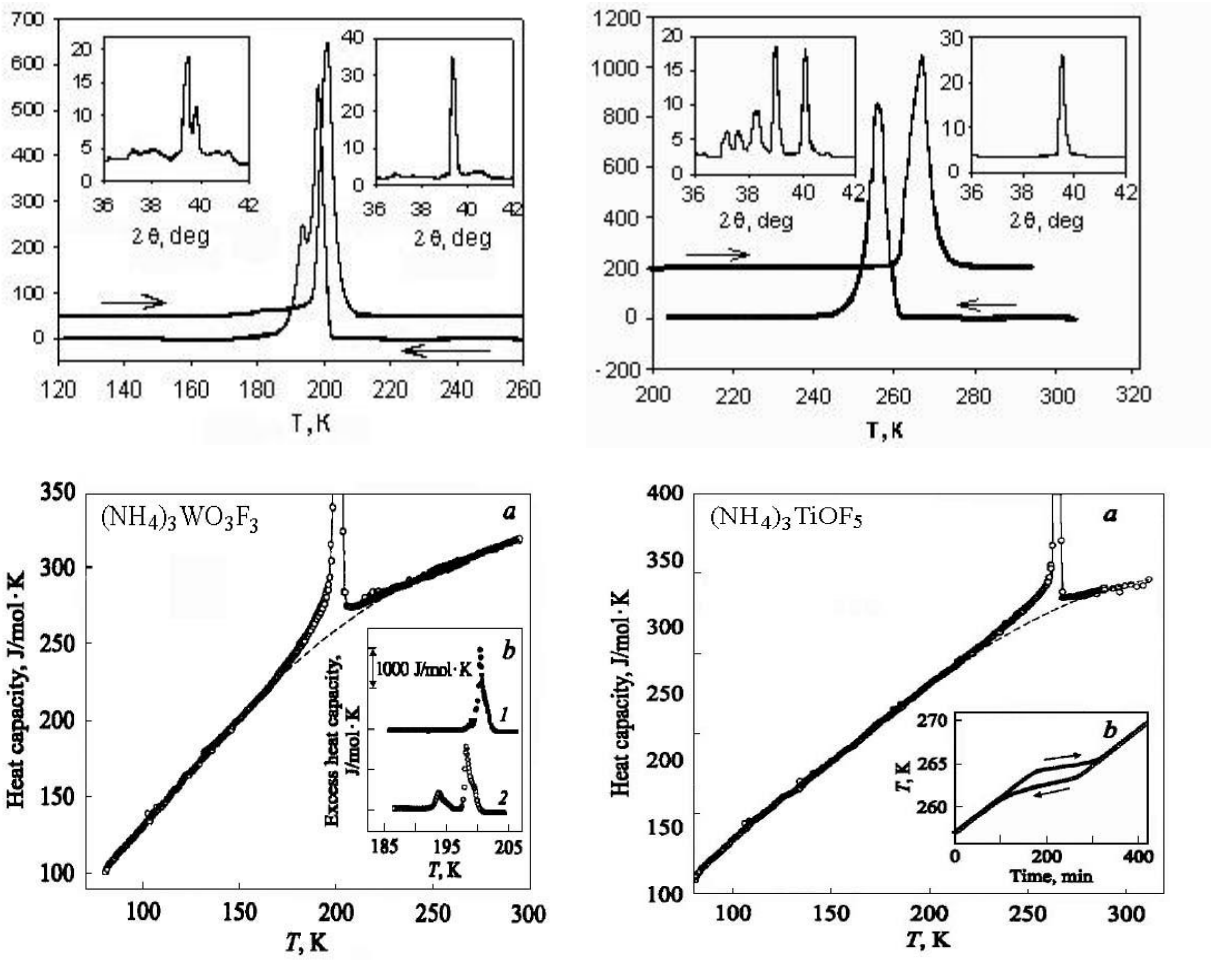


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости $(NH_4)_3WO_3F_3$ и $(NH_4)_3TiOF_5$, измеренные с использованием дифференциальной сканирующей микрокалориметрии (верхние рисунки) и в адиабатическом режиме (нижние рисунки).

Долгое время для объяснения механизма таких ФП использовали модель, предложенную японскими авторами (H. Suga и др.) [9], основанную на восьми ориентациях жесткого правильного октаэдра (192*l* позиция лигандов) и двух возможных ориентациях аммонийных тетраэдров в 4*b* позиции, так что суммарное изменение энтропии ΔS = Rln8 + Rln2 = Rln16 (2.77R). Это значение (23.05 J K^{-1} mol^{-1}) довольно хорошо согласуется с экспериментальным (24.8±1.9

J K^{-1} mol^{-1}) для $(NH_4)_3FeF_6$ и существенно отличается от приведенных выше, поэтому следующий этап структурных исследований был связан с уточнением структур оксофтороэльпасолитов $(NH_4)_3MoO_3F_3$ и $(NH_4)_3WO_3F_3$.

Ориентационный беспорядок в оксофтороэльпасолитах $(NH_4)_3MoO_3F_3$ и $(NH_4)_3WO_3F_3$. Возможность локализации O и F атомов

Оксофтороэльпасолиты $(NH_4)_3MoO_3F_3$ и $(NH_4)_3WO_3F_3$ изоструктурны (пр. гр. *Fm*3*m*, Z = 4, a = 9.1295(3) и 9.1563(3) Å соответственно), атомы лигандов статистически распределены в смешанной 24*e*+96*j* позиции. Еще в 1924 г. Полинг (Pauling), исследуя кристаллическую структуру $(NH_4)_3MoO_3F_3$ [10], замечал: “Трудно понять, как MO_3F_3 группы могут размещаться в полном согласии с высокой симметрией ячейки”. Дополнительное уточнение структур со смещением центрального атома M в 32*f* позицию и реконструкция отдельной ориентации MX_6 привели к полиэдру с различными M–X расстояниями. Естественно, что три коротких расстояния соответствуют M–O связям, а три других – связям M–F (рис. 7). Полиэдр имеет *fac*-конфигурацию (три атома O и три

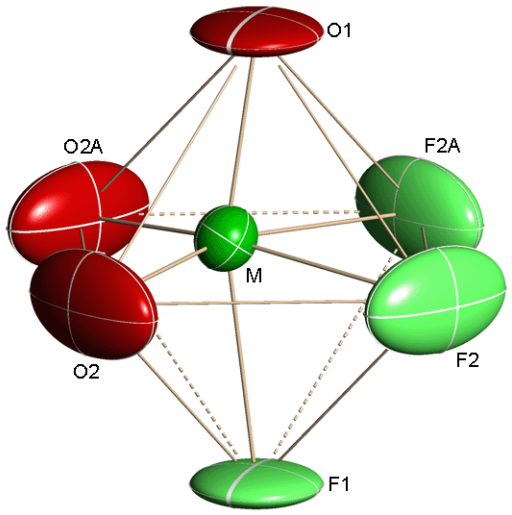


Рис. 7. Октаэдр $[MO_3F_3]^{3-}$ в структурах $(NH_4)_3MO_3F_3$ (M = Mo, W).

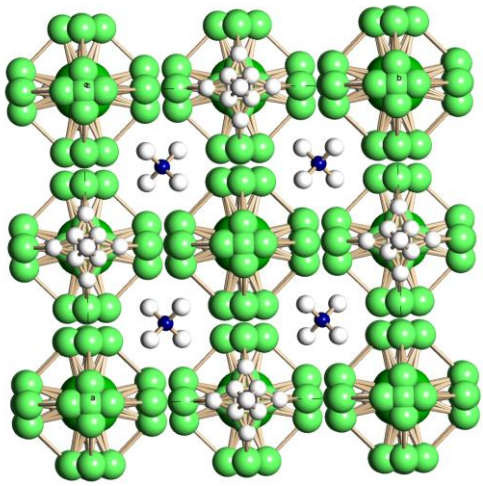


Рис. 8. Разупорядоченная структура $(NH_4)_3MO_3F_3$.

противоположных им F занимают грань октаэдра), при этом одно M–O расстояние существенно длиннее двух других (1.80 и 1.67 Å для Mo-эльпасолита и 1.83 и 1.73–1.76 Å для W-эльпасолита). Атомы M смещены (на 0.314 и 0.194 Å для Mo- и W-эльпасолита соответственно) из центра октаэдра по направлению

к грани, занятой O атомами. Размещение атомов лигандов в 24*e*+96*j* позиции приводит к шести эквивалентным ориентациям MX_6 (по две ориентации вдоль каждой оси ячейки). Если принять во внимание идентификацию O и F атомов, то число эквивалентных ориентаций MX_6 возрастает до 48 (16 ориентаций вдоль каждой оси, рис. 8).

Атомы N размещаются в двух позициях в исследуемых структурах. На разностном синтезе электронной плотности пики вокруг N1 и N2 проявляются как правильные тетраэдр и октаэдр с разумными N–H расстояниями. Октаэдр вокруг N2 свидетельствует о разупорядочении $N2H_4$ группы. Три H2 атома $N2H_4$ группы образуют три водородные связи под тетраэдрическими углами с ближайшими атомами F благодаря смещению N2 из центра симметрии, в то время как четвертый H3 атом тетраэдра лежит на тройной оси в 32*f* позиции (рис. 9) и не образует водородной связи. Этот беспорядок (рис. 10) дает восемь

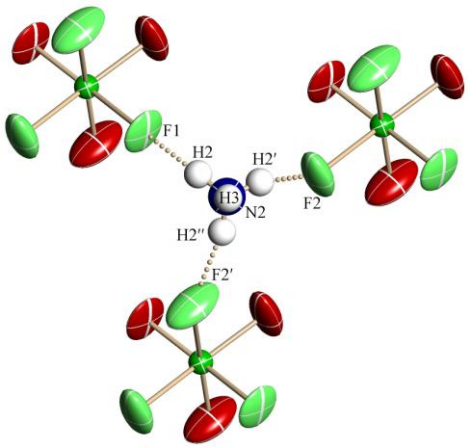


Рис. 9. Фрагмент равновесной структуры $(NH_4)_3MO_3F_3$ со схемой водородных связей N2–H···F.

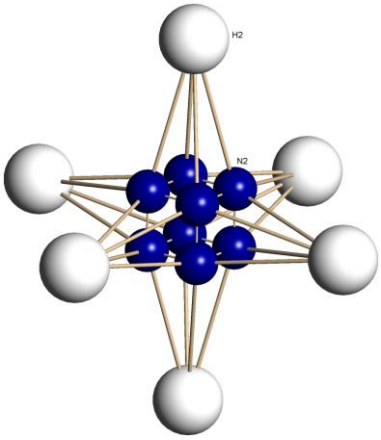


Рис. 10. Структура разупорядоченной $N2H_4$ группы. Атомы H3 не показаны.

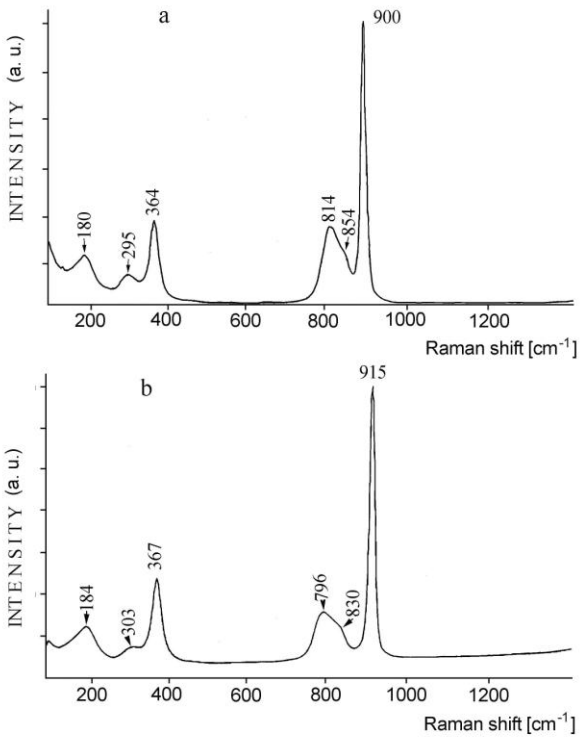
эквивалентных ориентаций $N2H_4$ группы, и каждая вершина наблюдаемого октаэдра является суперпозицией электронной плотности от четырех H2 этих восьми ориентаций. Если принять во внимание 8 ориентаций катиона аммония и 48 ориентаций октаэдра, общее изменение энтропии при фазовом переходе с полным упорядочением структурных единиц должно быть Rln384. В действительности оно гораздо меньше: ~Rln8 для $(NH_4)_3WO_3F_3$ и ~Rln5 для

$(NH_4)_3MoO_3F_3$. Наиболее вероятно, что аммонийные группы и октаэдры не движутся независимо, а образуют домены, связанные элементами симметрии *Fm*3*m*. Пространственная ориентация отдельного домена изменяется прыжком в согласии со скоординированным движением октаэдров и аммонийных групп, при этом результирующий дипольный момент структуры остается нулевым в каждый момент времени.

Для объяснения наблюдаемых величин изменения энтропии при ФП необходимо знание кристаллической структуры низкотемпературных фаз $(NH_4)_3MO_3F_3$. Попытки их определения не увенчались успехом, т. к. кристаллы переходили в полидоменное состояние. Ясно, однако, что ФП в $(NH_4)_3MoO_3F_3$ и $(NH_4)_3WO_3F_3$ связаны с динамическими изменениями, которые несколько различны для этих двух комплексов (согласно значениям изменения энтропии), что отражается в их колебательных спектрах.

Наличие трех полос поглощения в области М–О валентных колебаний $[MO_3F_3]^{n-}$ (М = d^0-переходный металл) комплексов со структурой эльпасолита в литературе связывают с существованием *mer*-изомера (когда два атома О находятся в *trans*-положении друг к другу) с симметрией C_{2v}. Однако кристаллические структуры с такой конфигурацией изолированного октаэдра не известны. Квантово-химические расчеты на уровне функционала плотности (DFT) обеих конфигураций $[WO_3F_3]^{3-}$ показали, что *mer*-изомер на 19.3 kcal mol^{-1} выше по энергии, чем *fac*-изомер, так что последний предпочтителен в полном согласии с полученными нами структурными данными $(NH_4)_3WO_3F_3$.

Реальные колебательные спектры $(NH_4)_3WO_3F_3$ не соответствуют ни одному из двух вариантов. Однако наличие трех полос в КР спектрах $(NH_4)_3MoO_3F_3$ и $(NH_4)_3WO_3F_3$ при комнатной температуре (рис. 11) вполне объяснимо, исходя из реальной геометрии анионов, включающей две короткие и одну более длинную М–О связи. Три наблюдаемые полосы могут быть отнесены к симметричному и антисимметричному валентным колебаниям MO_2 и к А1 колебанию МО.



Наблюдаемый ИК спектр $(NH_4)_3WO_3F_3$ содержит очень широкую полосу, простирающуюся от 650 до 900 см$^{-1}$, что на 100 см$^{-1}$ шире, чем такая же полоса в ИК спектре $(NH_4)_3MoO_3F_3$, что указывает на больший беспорядок в структуре $(NH_4)_3WO_3F_3$. После ФП вольфрамовый анион частично упорядочивается, что проявляется в более сложной тонкой структуре КР спектров (рис. 12).

Рис. 11. КР спектры $(NH_4)_3MoO_3F_3$ (a) и $(NH_4)_3WO_3F_3$ (b) при RT.

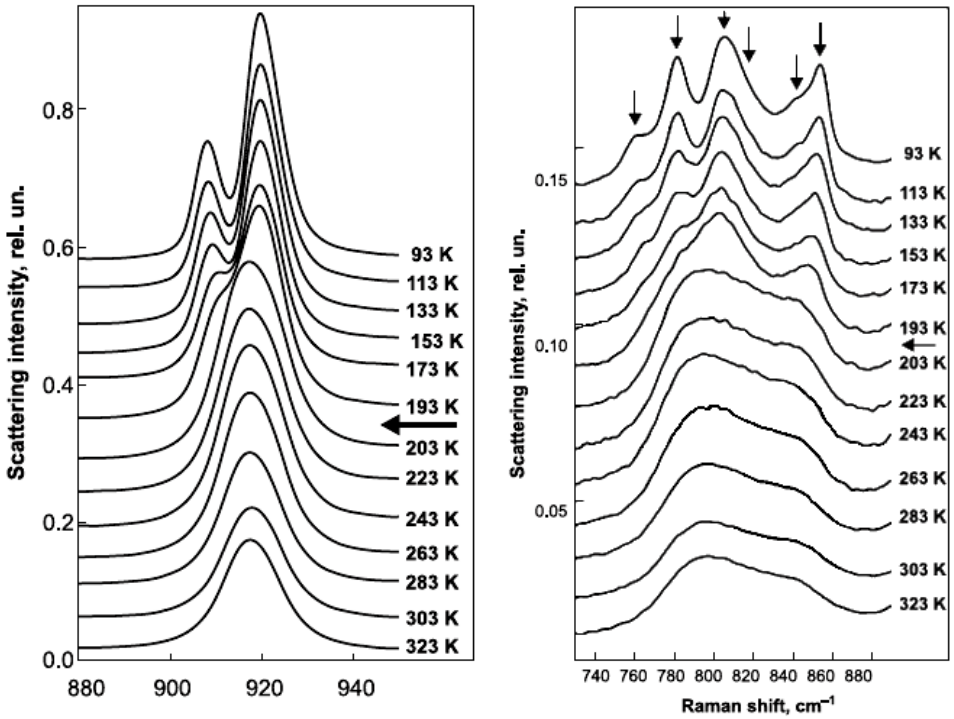


Рис.12. Температурная зависимость КР спектров валентной W–O области $(NH_4)_3WO_3F_3$.

Из всех исследованных аммонийных фтороэльпасолитов наибольшее значение ΔS при ФП наблюдается в случае $(NH_4)_3NbOF_6$.

Ориентационный беспорядок в кристаллических структурах семикоординированных $(NH_4)_3ZrF_7$ и $(NH_4)_3NbOF_6$

Семикоординированные $(NH_4)_3ZrF_7$ и $(NH_4)_3NbOF_6$ впервые были получены и описаны Мариньяком (Marignac). Решение Херстом и Тейлором (Hurst, Teylor) [11] кристаллической структуры $(NH_4)_3ZrF_7$ в пр. гр. *Fm*3*m* привело к аномально коротким расстояниям F–F (2.15 Å) в пентагональной бипирамиде, образованной семью атомами фтора. Решение проблемы состояло в уточнении обеих структур в нецентросимметричной группе *F*23, что при уменьшенных *R*-факторах привело к лучшей геометрии полиэдров MX_7 (рис. 13). Атом O занимает одну из аксиальных вершин пентагональной бипирамиды в ниобиевом комплексе, чему отвечает атом X(1) в позиции 24*f*. Смещение же атома Nb из центра симметрии в сторону аксиального атома X1 на 0.14 Å идентифицирует последний как атом O с расстоянием Nb–O 1.75 Å.

Динамический беспорядок в расположении атомов лигандов по трем независимым позициям в структурах $(NH_4)_3MX_7$ приводит к шести независимым ориентациям бипирамиды $[ZrF_7]^{3-}$ и двенадцати ориентациям $[NbOF_6]^{3-}$: соответственно по 2 и 4 ориентации вдоль каждой оси ячейки (рис. 14).

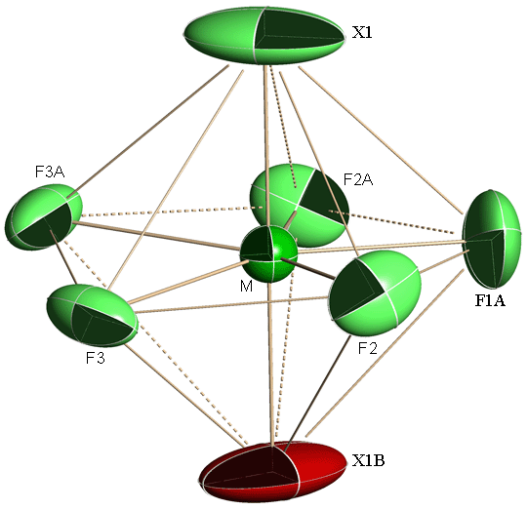


Рис 13. Строение координационного полиэдра в структурах $(NH_4)_3MX_7$.

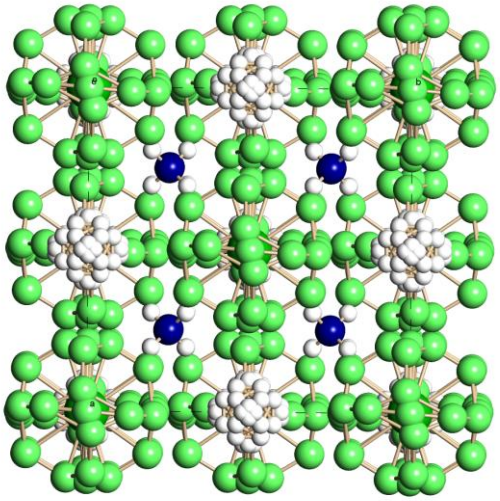


Рис. 14. Неупорядоченная кристаллическая структура $(NH_4)_3MX_7$.

Разупорядоченная $[N3H_4]$ группа в структуре $(NH_4)_3MX_7$ имеет 6 (достаточное число для воспроизведения наблюдаемого беспорядка) или 12 (максимальное

число) эквивалентных ориентаций. Поляризационно-оптические и калориметрические исследования $(NH_4)_3NbOF_6$ показали, что соединение испытывает ФП типа порядок-беспорядок при понижении температуры из кубической в тетрагональную и далее моноклинную фазу с соответствующими изменениями энтропии Rln2.7 и Rln38.3. При нагревании $(NH_4)_3NbOF_6$ разлагается с образованием $(NH_4)_2NbOF_5$.

Динамический ориентационный беспорядок и фазовые переходы в $(NH_4)_2NbOF_5$

Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии: пр. гр. $Cmc2_1$; a = 5.9915(3), b = 14.4518(8), c = 7.1999(4) Å; Z = 4. Уточнение структуры (I) выполнено посредством смещения атома Nb из частной 4*a* позиции в общую 8*b* позицию. Дополнительное уточнение структуры проведено с двумя независимыми атомами Nb в частной и общей позициях в согласии с колебательными спектрами $(NH_4)_2NbOF_5$ (рис. 15), указывающими на два состояния Nb в структуре (Nb–O валентная область содержит две полосы при 933 и 912 см$^{-1}$ и при 920 и 910 см$^{-1}$ в ИК и КР спектрах соответственно).

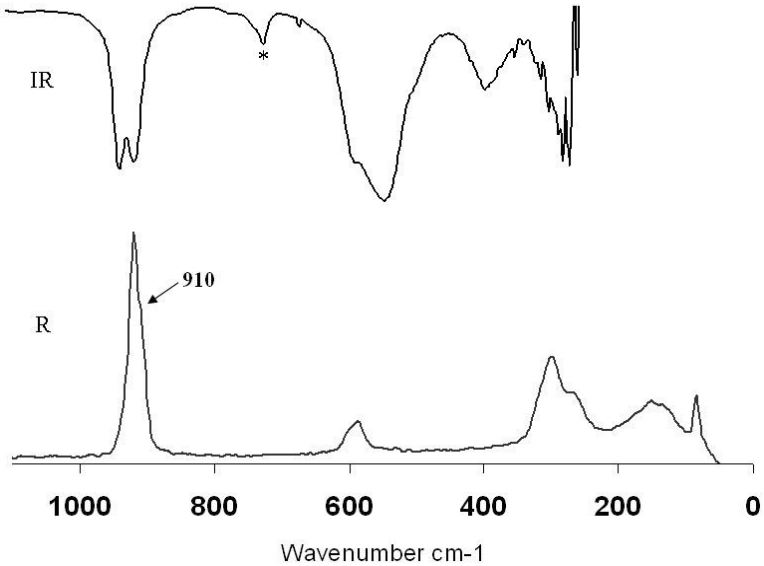


Рис. 15. ИК и КР спектры $(NH_4)_2NbOF_5$ при комнатной температуре.

Структура комплекса (рис. 16) состоит из двух кристаллографически независимых разупорядоченных аммонийных групп и разупорядоченных $[NbOF_5]$

октаэдров, в которой два атома F и один атом O статистически занимают общую (*X*2) и частную (*X*1) позиции (рис. 17*a*). Атом Nb случайным образом

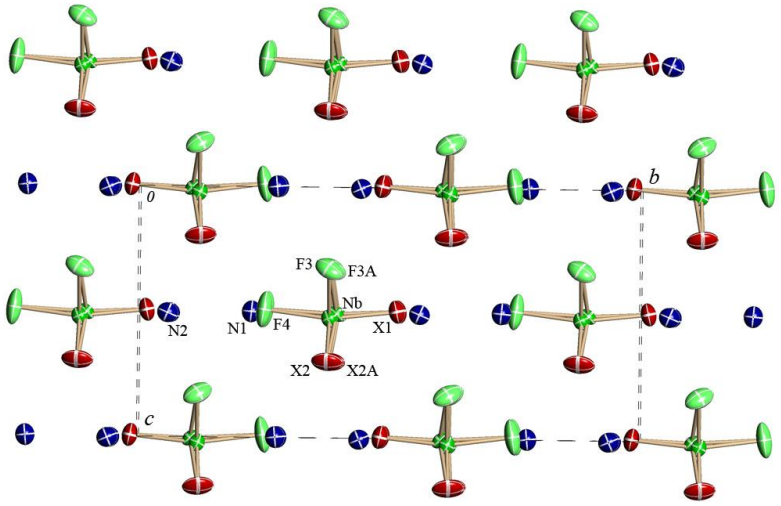


Рис. 16. Разупорядоченная структура $(NH_4)_2NbOF_5$ при комнатной температуре.

распределен по 4*a* и 8*b* позициям с заселенностью 0.6554(4) и 0.1723(2) соответственно. В октаэдрах $[Nb1OF_5]$ и $[Nb2OF_5]$ (рис. 17*b* и 17*c*) атом O идентифицирован по расстоянию Nb–X. В Nb1 окружении атом O1 занимает частную (*X*1) позицию, в то время как этот атом располагается в общей (*X*2) позиции в окружении атома Nb2.

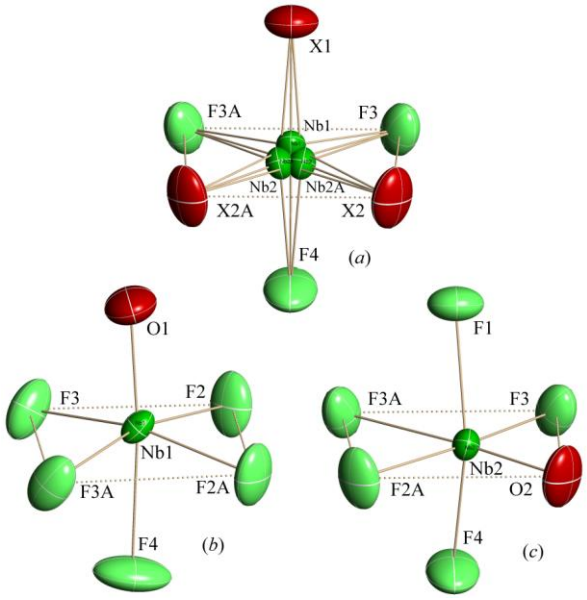


Рис. 17. Фрагменты структуры $(NH_4)_2NbOF_5$: пространственные ориентации $[NbOF_5]$ октаэдра (*a*); координационные полиэдры Nb1 (*b*) и Nb2 (*c*).

Расстояния Nb–O в обоих полиэдрах равны 1.733 Å, а экваториальные атомы F расположены на расстоянии 1.90–1.95 Å от Nb. Ниобий смещен из экваториальной плоскости по направлению к атому O на 0.23 и 0.20 Å соответственно.

При понижении температуры $(NH_4)_2NbOF_5$ претерпевает два ФП. Структура (II) была определена при 233 К (после первого ФП): пр. гр. *C*2; a = 14.405(1), b = 5.9715(3), c = 7.2312(3) Å, β = 90.195(3)^o; Z = 4. В структуре $[NbOF_5]$ полиэдры идентичны и полностью упорядочены, что соответствует одному ориентационному (статическому) состоянию анионной подрешетки. Октаэдрическая геометрия в (II**)** близка к таковой в (I**)**. Атом Nb смещен из экваториальной плоскости по направлению к O атому на 0.25 Å. Из сравнения структур (II) и (I) ясно, что статистический беспорядок в (I**)** имеет динамический характер. $[NbOF_5]$ октаэдры находятся в реориентационном движении вокруг псевдотройной оси и образуют три пространственные ориентации в кристалле, которая переходит одна в другую посредством перескока вокруг псевдотройной оси. В процессе ФП (I) → (II) вращение октаэдров прекращается, и их пространственные ориентации переходят в одну $[Nb1OF_5]$.

После второго ФП структура переходит в полностью упорядоченное

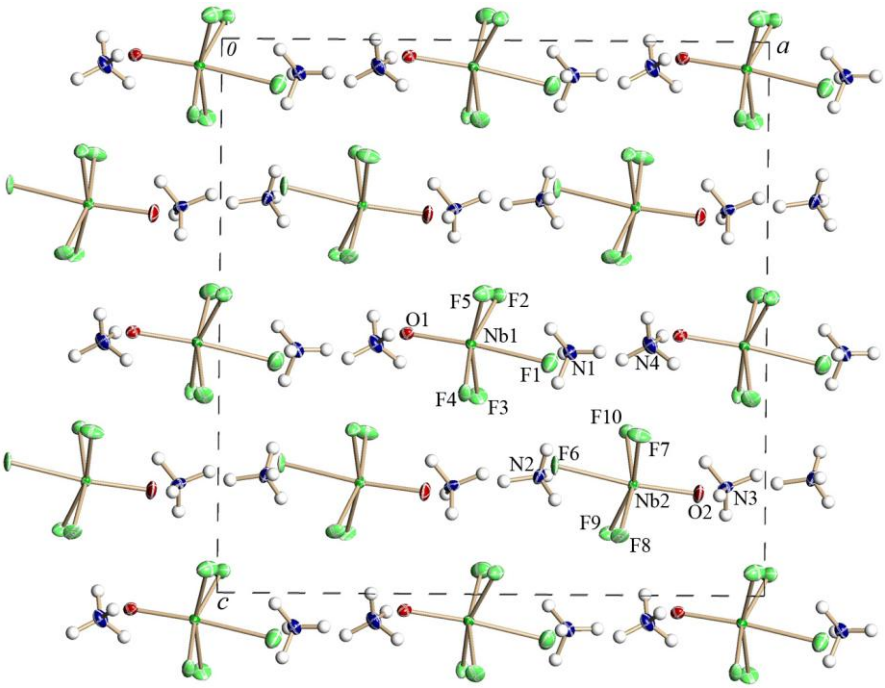


Рис. 18. Упорядоченная структура $(NH_4)_2NbOF_5$ при 198 К.

состояние (III). Структура (III) была решена как двухкомпонентный двойник в моноклинной пр. гр. *Ia* (a = 14.338(1), b = 5.9804(6), c = 14.452 (1) Å, β = 90.110(3)^o; Z = 8). Структура (III**)** (рис. 18) содержит два сорта октаэдров:

[Nb1OF_5] и [Nb2OF_5]. Их вершины Nb–O противоположны и направлены вдоль оси *a*. Изолированные октаэдры связаны посредством водородных N–H···O(F) связей. Так же как в (I) и (II), атомы Nb в (III) смещены к O атому (на 0.26 Å).

Сравнительный анализ трех структур показывает, что ориентационный беспорядок в (I**)** имеет динамическую природу. И ниобиевые октаэдры, и аммонийные группы динамически реориентируются, не образуя водородных связей. Три пространственные ориентации $[NbOF_5]^{2-}$ вокруг псевдотройной оси проистекают из этого реориентационного движения, вынуждая центральный атом смещаться из центросимметричной позиции, что позволяет идентифицировать атомы O и F в отдельной ориентации октаэдра. Изменения в динамическом поведении комплекса при понижении температуры ответственны за ФП типа порядок-беспорядок, связанные с полным упорядочением анионной подрешетки (жесткая подрешетка) в (II**)** и частичным в (II**)** и полным упорядочением аммонийных групп в (III).

Динамический и статический ориентационный беспорядок в $(NH_4)_2WO_2F_4$ и $Rb_2WO_2F_4$

Кристаллические структуры обоих соединений включают изолированные $[WO_2F_4]^{2-}$ октаэдры и соответствующие катионы. Следует иметь в виду, что при комнатной температуре в $(NH_4)_2WO_2F_4$ вольфрамовые октаэдры динамически реориентируются, в то время как в $Rb_2WO_2F_4$ они формируют жесткую решетку в согласии с ЯМР ^{19}F данными (рис. 19).

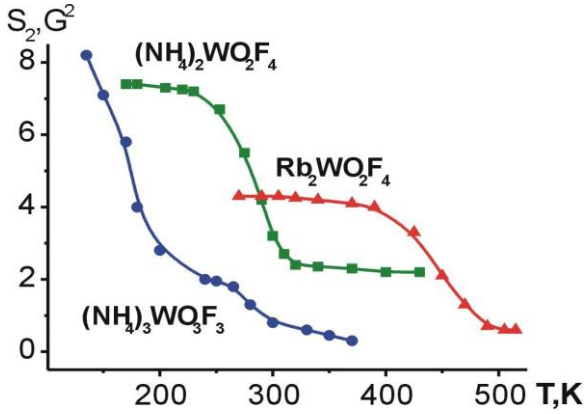


Рис. 19. Температурная зависимость второго момента ЯМР ^{19}F спектров исследуемых комплексов. $(NH_4)_3WO_3F_3$ представлен для сравнения, чтобы сделать акцент на большей степени беспорядка в этом комплексе: реориентационное движение анионной подрешетки все еще наблюдается при самой низкой температуре эксперимента (135 К, отсутствие плато).

Структура $(NH_4)_2WO_2F_4$ является центросимметричной: пр. гр. *Cmcm*; a = 5.9410(4), b = 14.421(1), c = 7.1456(5) Å; Z = 4. В разупорядоченных $[WO_2F_4]$ октаэдрах (рис. 20*a*) атомы O1 и F1 упорядочены, в то время как три экваториальных атома фтора и один экваториальный кислород занимают статистически одну общую 16*h* позицию, а атомы W распределены по двум 4*c* и 16*h* позициям с вероятностью 0.143 и 0.214 соответственно. В $[W1O_2F_4]$ октаэдре четыре вершины в экваториальной плоскости находятся на одинаковом расстоянии 1.897 Å от центрального атома W1, в то время как в асимметричном $[W2O_2F_4]$ межатомные расстояния отличаются одно от другого, что позволяет идентифицировать атомы F и O по их расстояниям W2–X (рис. 20*b*).

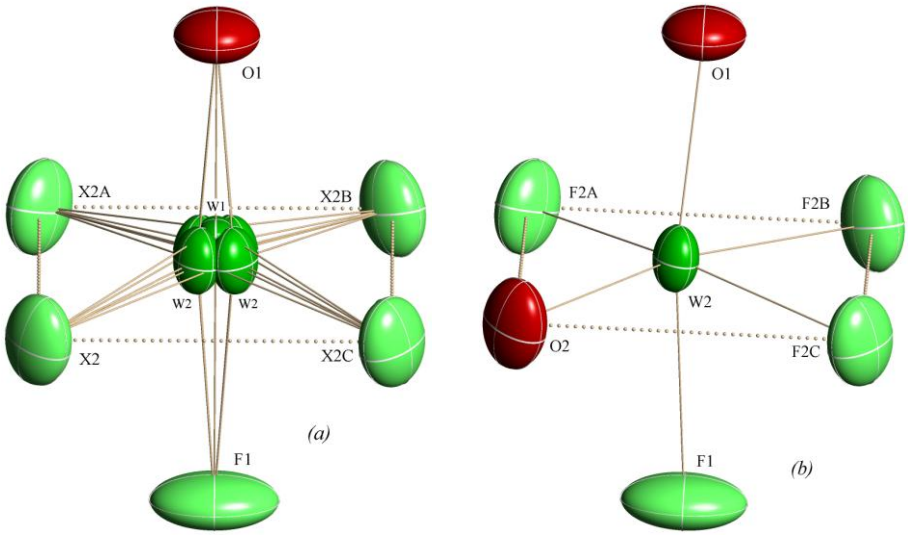


Рис. 20. Суперпозиция статического и динамического состояний $[WO_2F_4]$ октаэдров (*a*) и реальная геометрия $[W2O_2F_4]$ октаэдра (*b*).

Наиболее вероятно, $[W2O_2F_4]$ октаэдры скачкообразно вращаются вокруг ***b*** оси между их собственными позициями, в то время как $[W1O_2F_4]$ октаэдры статически разупорядочены. Из-за разупорядочения атомы H в структуре не были локализованы.

При понижении температуры соединение претерпевает два ФП при 201 и 160 K с изменениями энтропии ΔS_1 = 19.0±1.1 J/mol·K и ΔS_2 = 1.40±0.07 J/mol·K соответственно. Первый является ФП типа порядок-беспорядок и связан с переходом кристалла в двойниковое состояние, структура уточнена в триклинной

ячейке $P\bar{1}$. Основной вклад в изменение энтропии ΔS_1 при ФП (Rln3.3 из Rln10) вносят анионы, переходя от реориентационного вращения к статическому состоянию (жесткая решетка), в согласии с ЯМР ^{19}F данными.

$Rb_2WO_2F_4$ кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{3}m1$ (a = 6.0056(3), c = 4.8636(5); Z = 1). Расстояния W–X усреднены, и октаэдры $[WO_2F_4]$ почти правильные. Катионы Rb образуют гексагональную плотнейшую упаковку, в пустотах которой располагаются полярные искаженные октаэдры $[WO_2F_4]$, вынужденные принимать 12 возможных ориентаций в соответствии с высокой (тригональной) симметрией ячейки. Таким образом, в отличие от $(NH_4)_2WO_2F_4$ беспорядок в структуре $Rb_2WO_2F_4$ имеет статическую природу, и соединение не претерпевает каких-либо ФП при понижении температуры. Однако соединение интересно тем, что обладает интенсивной желтой люминесценцией при RT (λ = 540 нм) и проявляет нелинейно-оптические свойства (многофотонное поглощение) (при ИК облучении лазером “Brilliant”, λ = 1064 нм, высвечивается голубая люминесценция, λ = 415 нм).

Ориентационный беспорядок и фазовые переходы в $(NH_4)_2MoO_2F_4$. Возможность локализации атомов O и F при статическом беспорядке

RT структура $(NH_4)_2MoO_2F_4$ аналогична структуре $(NH_4)_2WO_2F_4$, только атом Mo распределен по двум 4*c* и 16*h* позициям с вероятностью 0.43(4) и 0.14(1) соответственно. Существенное отличие наблюдается в структуре низкотемпературных (LT) фаз. При понижении температуры соединение претерпевает два ФП при 265 и 180 K с изменением энтропии ΔS_1 = 18.2±1.3 J/mol·K и ΔS_2 = 1.70±0.25 J/mol·K соответственно. Довольно большое ΔS при первом ФП (около Rln9) означает, что это ФП типа порядок-беспорядок. LT структура также центросимметричная (пр. гр. *Pnma*) и состоит из двух кристаллографически независимых упорядоченных аммонийных групп (все атомы водорода были локализованы) и статически разупорядоченных $[MoO_2F_4]$ октаэдров (рис. 21). Полученные данные позволяют рассчитать изменение ΔS при ФП, вклад в которое вносят различные структурные единицы. Принимая во внимание две ориента-

ции [$N1H_4$] групп и две ориентации [$N2H_4$] тетраэдров в RT структуре и тот факт, что только динамически разупорядоченные $Mo2O_2F_4$ октаэдры участвуют

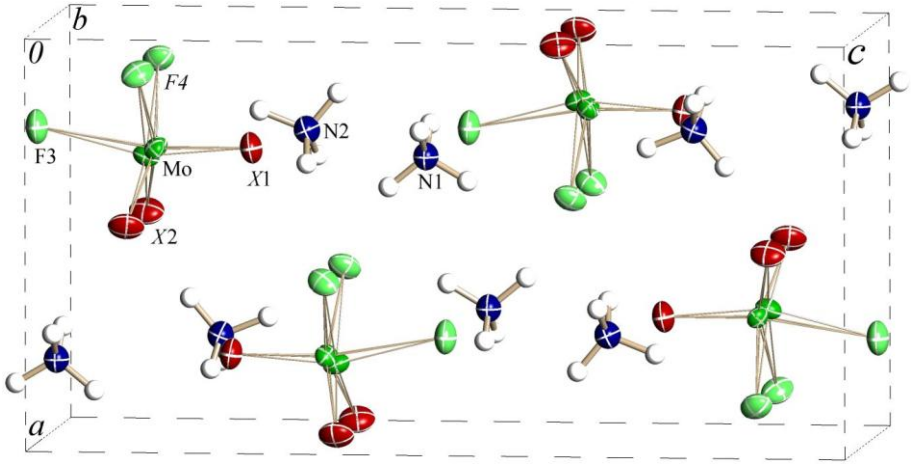


Рис. 21. Статически разупорядоченная LT структура $(NH_4)_2MoO_2F_4$ (233 K).

в ФП, ΔS можно выразить следующим образом: ΔS = Rln2.2 + Rln2 + Rln2 = Rln8.8, что очень близко к Rln 9, найденному экспериментально. Первое слагаемое суммы означает, что только 56 % от всех атомов Mo (в соответствии с заселенностью позиций) вращаются и дают вклад в ΔS при ФП.

Итак, ФП типа порядок-беспорядок, наблюдающиеся во фторо- и оксофторометаллатах аммония, имеют динамическую природу. В динамически разупорядоченных структурах проявилась возможность идентификации O и F атомов на локальном уровне и выявления реальной геометрии фтор-кислородного полиэдра с использованием обычной рентгеновской дифракции. Однако этот метод бессилен в обнаружении частичного (на уровне 2–4 масс. %) изоморфного замещения фторид-иона на гидроксид (оксид) при их статистическом размещении в решетке, как это имеет место в случае $(NH_4)_3Al(OH)_xF_{6-x}$ (x = 0.2), $(NH_4)_2Ge(OH)_xF_{6-x}\cdot NH_4F$ (x = 0.2), $(NH_4)_2Ti(OH)_xF_{6-x}\cdot NH_4F$ (x = 0.4), $NH_4TiO_xF_{5-2x}$ (x = 0.15), $(NH_4)_3Zr(OH)_xF_{7-x}$ (x = 0.3), $(NH_4)_xFe(OH)_{3-x}F_{2x}$ (x = 2.85). В подобных случаях необходимо использовать колебательную спектроскопию.

В **главе 3** дается интерпретация полосы поглощения в области 700–800 $см^{-1}$ в ИК спектрах неорганических фторидных соединений. В результате кри-

тического анализа большого массива литературных данных и собственных наблюдений можно заметить, что она проявляется именно в ИК спектрах и отсутствует в КР (комбинационного рассеяния). Следует также отметить, что интерпретация ее существенно различна в случае **гидроксид- и оксидсодержащих** фторидных комплексов.

На рис. 22 представлен ИК спектр фтороэльпасолита $(NH_4)_xFe(OH)_{3-x}F_{2x}$. Все полосы легко соотносятся [NH_4^+: ν_3 (3117), $\nu_2 + \nu_4$ (3006), $2\nu_4$ (2875), $\nu_2 + \nu_6$ (2100), $\nu_4 + \nu_6$ (1840), ν_2 (1637), ν_4 (1449, для NH_4 в октаэдрическом окружении, КЧ = 6), ν_4 (1414 см$^{-1}$, для NH_4 в кубооктаэдрическом окружении, КЧ = 12; $[FeF_6]^{3-}$: ν_3 (481 см$^{-1}$)], кроме полосы поглощения при 743 см$^{-1}$. В литературе по-

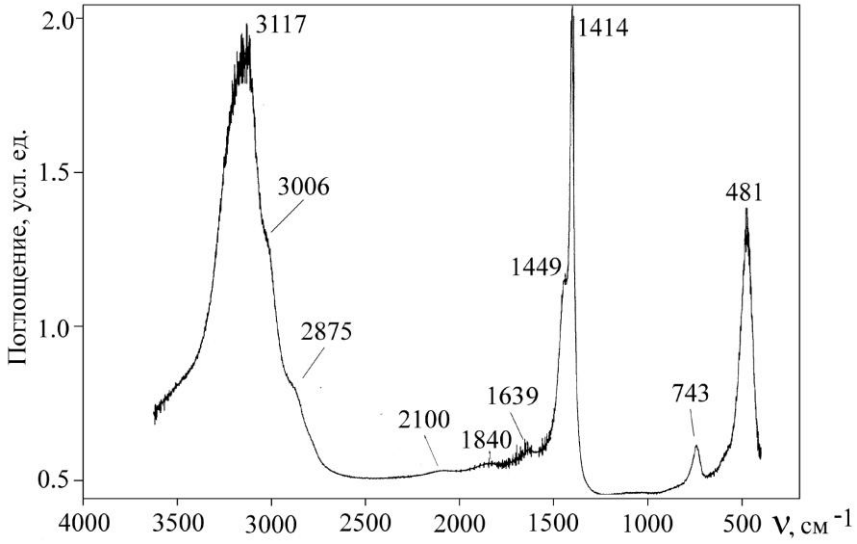


Рис. 22. ИК спектр $(NH_4)_xFe(OH)_{3-x}F_{2x}$ (x = 2.85), снятый в таблетке KBr (ИК-фурье спектрометр Nicolet Protege 460).

добную полосу относят к либрационным колебаниям координированных молекул воды, при этом обращает на себя внимание практическое отсутствие деформационных колебаний молекул воды, которые, как хорошо известно, лежат в области 1670–1590 см$^{-1}$, и сдвиг валентного колебания H_2O в низкочастотную область к 3000–3200 см$^{-1}$, что говорит об участии молекул воды в водородной связи типа F···H–O. Заметим, что обсуждаемая полоса появляется в том случае, когда расстояние d(F···O) варьируется в пределах 2.5–2.6 Å, т. е. образуется сильная водородная связь (ВС). Проведенный нами квантово-химический рас-

чет кластера, смоделированного на основе реальной структуры с координированной H_2O и расстояния d(F···O) = 2.54 Å, показал, что в обсуждаемую область попадает весьма интенсивное колебание, в которое вовлечены атомы фтора, образующие с водой сильную водородную связь (рис. 23), а через них и противолежащие фторы, так что это колебание достаточно сложное. Однако в основном оно связано с динамикой трехатомного фрагмента O–H···F. То же самое касается и OH^-, связанной сильной ВС. Если таковая (ВС) отсутствует, то валентные и деформационные колебания OH проявляются на своих "обычных" местах (рис. 24). На этом рисунке представлены ИК спектры двух (тригональной и гексагональной) модификаций $(NH_4)_2Ge(OH)_xF_{6-x}$.

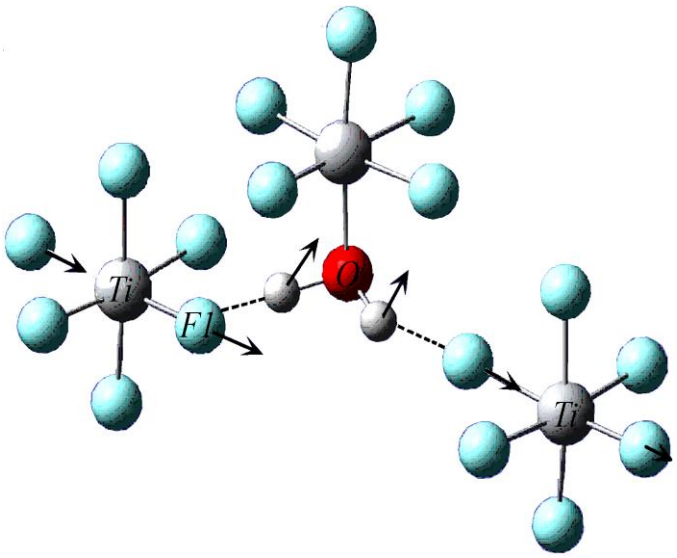


Рис. 23. Кластер $[Ti_3F_{17}(H_2O)]^{5-}$, смоделированный на основе реальной кристаллической структуры. Показано интенсивное деформационное колебание $Ti–(O–H···F)_2$.

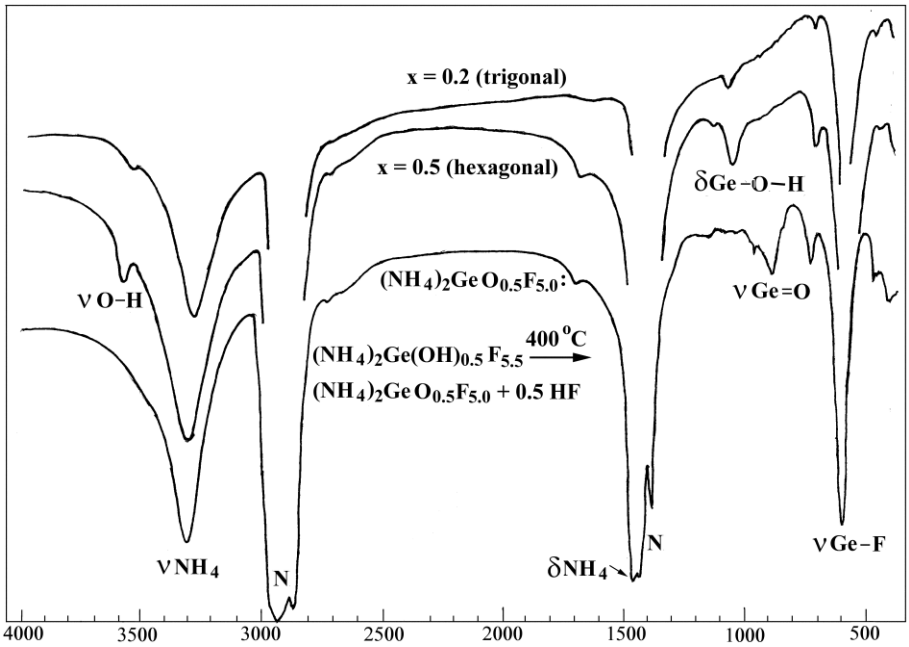


Рис. 24. ИК спектры $(NH_4)_2Ge(OH)_xF_{6-x}$.

Совершенные монокристаллы последней в форме правильных гексагональных пирамид (x = 0.5; a = 5.985, c = 9.549 Å) получены впервые. Видно, что интенсивности валентных (“свободных”, не связанных водородной связью) в области 3600 см$^{-1}$ и деформационных колебаний OH^- при 1070 см$^{-1}$ коррелируют с концентрацией гидроксида в полученных комплексах. В спектре продукта пирогидролиза гексагональной модификации наблюдается полоса поглощения около 900 см$^{-1}$, что соответствует валентному колебанию Ge–$O_{концевой}$.

В случае **оксидсодержащих** фторидных соединений чаще всего обсуждаемую полосу в области 700–800 см$^{-1}$ можно наблюдать в ИК спектрах семикоординированных соединений ниобия и тантала. Для электролитического получения этих металлов используют расплав смеси фторидов щелочных металлов LiF–NaF–KF (FLINAK), и качество покрытий из этих металлов зависит от содержания кислорода в электролите. Для его определения используют полосы (ИК, КР) колебаний концевых (Nb, Ta)–O связей, лежащих в области 800–1000 см$^{-1}$, при введении в расплав $K_2Nb(Ta)F_7$. Нередко при этом в ИК спектрах регистрируют малоинтенсивную полосу поглощения в обсуждаемой области, относя ее к валентным колебаниям M–F. Но так ли это?

РСА исследование Rb_2TaF_7 (монокристаллы комплекса получены из фторидного водного раствора) показало, что соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. *P4/nmm*; a = 5.9118(3), c = 10.617(1); Z = 2). Его RT структура состоит из изолированных динамически разупорядоченных полиэдров $[TaF_7]^{2-}$ в форме моношапочной тригональной призмы (СТР). Разупорядоченные атомы фтора совершают большие колебательные движения, перескакивая между двумя ориентациями полиэдра. О быстром реориентационном движении полиэдров свидетельствуют также ЯМР ^{19}F данные. Из реальной структуры комплекса был выделен кластер $[Rb_3TaF_7]^+$ (рис. 25) симметрии C_{2v} и

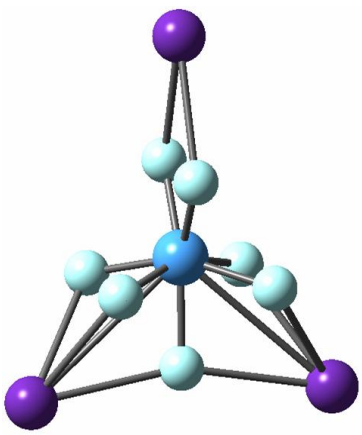


Рис. 25. Кластер $[Rb_3TaF_7]^+$ симметрии C_{2v} (локальная симметрия C_{4v}).

рассчитан его колебательный спектр. Результаты расчета и экспериментальные спектры представлены на рис. 26. Видно, что экспериментальные и расчетные

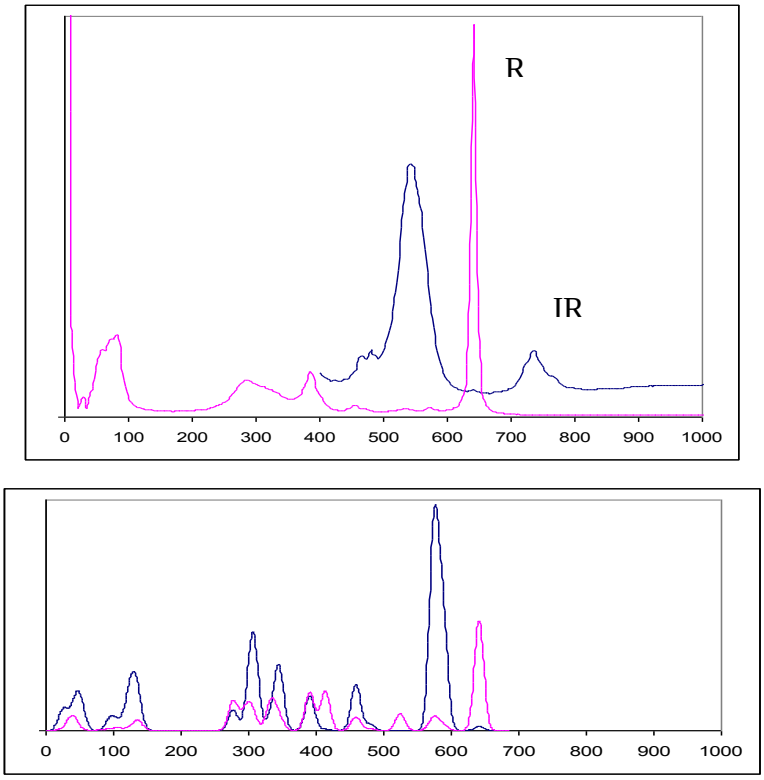


Рис. 26. Экспериментальные (верхний рис.) спектры кристаллов Rb_2TaF_7 и расчетные (HF, LANL2DZ, Gaussian 03; масштабный множитель 0.979) спектры $[Rb_3TaF_7]^+$.

данные хорошо согласуются между собой, кроме наличия полосы поглощения при 735 см$^{-1}$. Заметим, что эта довольно широкая полоса присутствует в ИК спектре комплекса и не проявляется в КР. Она как бы явно “лишняя” в этом случае. Что же имеется в литературе по поводу наличия колебательных полос в данной области? Только отнесение подобных частот к мостиковым М–О–М колебаниям. Но такие колебания одинаково хорошо наблюдаются как в ИК, так и в КР спектрах оксофторометаллатов с мостиковыми атомами кислорода. Однако в случае Rb_2TaF_7 полиэдры являются изолированными. Тщательный анализ кристаллов комплекса из различных серий на содержание фтора указывает на его недостаток по отношению к стехиометрии на уровне 2 масс. %. Логично предположить, что в состав соединения входит кислород, так что общую формулу комплекса можно представить в виде $Rb_2TaO_xF_{7-2x}$ (x = 0.2–0.4). Понятно,

что при внедрении одного атома O надо исключить два атома F, тогда семикоординированный полиэдр превращается фактически в октаэдр. Если теперь предположить, что скачкообразное вращение полиэдра происходит столь быстро, что тантал “не успевает” смещаться вслед за кислородом, то тогда расстояния Ta–F и Ta–O должны выровняться. Расчет такого состояния приводит к синхронным колебаниям Ta–F и Ta–O связей (рис. 27), частота которых как раз и попадает в обсуждаемую область. Тот же эффект достигается в случае расчета кластера [Rb_3TaOF_6] при размещении атома O как в экваториальной плоскости, так и вместо одного из разупорядоченных фторов.

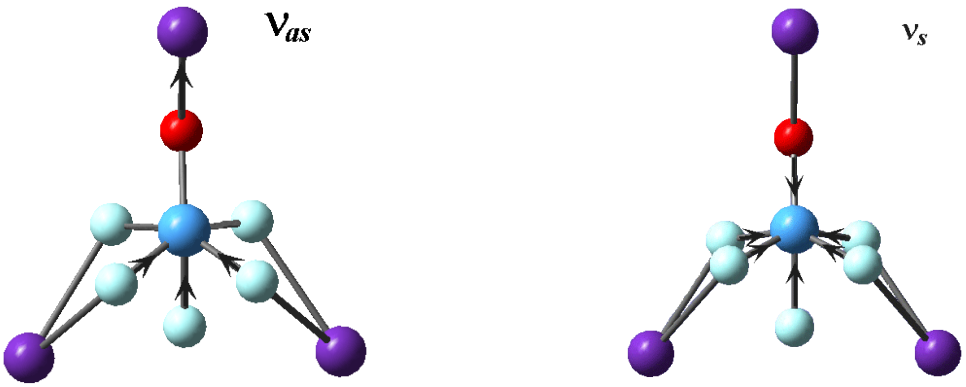


Рис. 27. Синхронные валентные колебания Ta–O и Ta–F связей в динамически раупорядоченном кластере $[Rb_3TaOF_5]^+$.

Вопрос заключается в следующем: почему данные колебания проявляются только в ИК спектрах, но отсутствуют в КР, хотя расчет говорит об их активности в обоих случаях?

После ФП при понижении температуры, когда частота перескоков понижается, колебание Ta–O возвращается к своему “нормальному” состоянию и проявляется при 920 см$^{-1}$. Это лишний раз подтверждает наличие кислорода в составе комплекса, которое не обнаруживается методом рентгеновской дифракции. Очевидно, что при определении содержания кислорода по данным колебательной спектроскопии необходимо учитывать возможность перераспределения интенсивности колебания M–O между двумя возможными состояниями. Однако синхронизация M–O и M–F колебаний может стать столь сильной, что появляется возможность наблюдения обсуждаемой полосы и в КР спектре.

Возможность наблюдения обсуждаемой полосы в КР спектре представилась при исследовании монокристального образца Rb_2KTiOF_5, полученного из расплава соединения путем медленного охлаждения от 1000 ^oC. КР спектр образца под пучком лазера 1064 нм представлен на рис. 28 (нижний спектр). Заметно, что не наблюдается соответствия его ИК спектру (верхний рисунок).

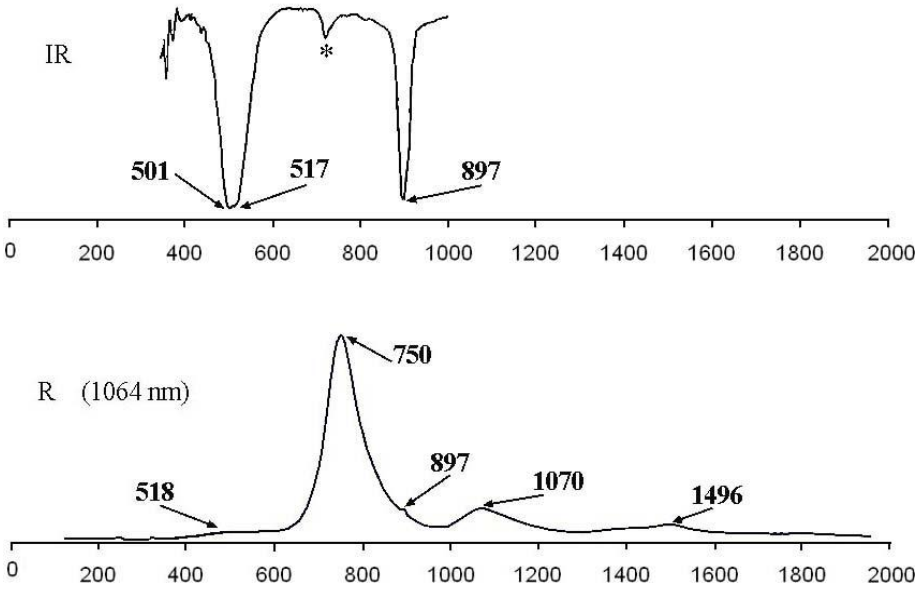


Рис. 28. ИК и КР спектры монокристалла Rb_2KTiOF_5.

Следует отметить, что под пучком лазера 514 нм ν(Ti–O) проявляется на своем обычном месте в области 900 $см^{-1}$. Напрашивается вывод о резонансном характере наблюдаемого явления. Видимо, под пучком лазера 1064 нм произошло сильное увеличение частоты вращательных перескоков октаэдра, которое привело практически к полному нивелированию раздельных колебаний Ti–O и Ti–F и появлению усредненной широкой полосы при 750 $см^{-1}$. Еще более широкие полосы при 1496 и 1070 $см^{-1}$ можно, по-видимому, отнести к ее обертону и ее составной частоте с $\delta(TiOF_2)$ соответственно. Заметим, что эта полоса также “реагирует” на ФП, после ФП она расщепляется. Этот уникальный случай наблюдения обсуждаемой полосы в КР спектре динамически разупорядоченного монокристалла Rb_2KTiOF_5 под пучком лазера 1064 нм показывает, что состояние очень быстрых реориентаций (скачкообразных вращений) полиэдра с вы-

равненными M–O и M–F расстояниями вполне может быть, и это состояние сосуществует с реориентациями полиэдра как жесткой структурной единицы.

Глава 4 посвящена термическим и гидролитическим свойствам фторо- и оксофторометаллатов аммония, знание которых лежит в основе получения из указанных комплексов функциональных оксидов металлов.

При нагревании все аммонийно-фторидные комплексы разлагаются. Общепринято, что начальной стадией процесса разложения аммонийных солей является перенос протона с последующим выделением NH_3 в газовую фазу. Можно выделить три группы реакций термического разложения фторометаллатов аммония, сопровождающиеся выделением на первой стадии NH_3 + HF, либо NH_3, либо HF.

Реакций первого типа большинство, он характерен для описанных выше фтороэльпасолитов. Наличие двух типов аммонийных групп с различным характером водородного связывания в $(NH_4)_3MF_6$ (M = Al, Ga, Cr, Sc, V, Ti, Fe) обуславливает характер термического разложения подобных комплексов:

$$(NH_4)_3MF_6 \rightarrow NH_4MF_4 \rightarrow MF_3\,. \qquad (4.1)$$

Подробно исследовано разложение фтороферрата(III) аммония:

1. $(NH_4)_{2.85}Fe(OH)_{0.15}F_{5.70} \rightarrow NH_4Fe(OH)_{0.15}F_{3.85} + 1.85NH_3 + 1.85HF$, (4.2)

заметное количество Fe(II) обнаруживается уже на второй стадии разложения:

2. $NH_4Fe(OH)_{0.15}F_{3.85} = (NH_4)_{0.60}FeO_{0.07}F_{3.40} + 0.01N_2 + 0.38NH_3 + 0.45HF + 0.08H_2O$, (4.3)

3. $(NH_4)_{0.60}FeO_{0.07}F_{3.40} = (NH_4)_{0.20}FeO_{0.07}F_{2.88} + 0.02N_2 + 0.36NH_3 + 0.52HF$, (4.4)

4. $(NH_4)_{0.20}FeO_{0.07}F_{2.88} = 0.42FeF_2 + 0.58FeO_{0.07}F_{2.86} + 0.04N_2 + 0.12NH_3 + 0.38HF + 0.03H_2O$. (4.5)

Соотношение Fe(II) и Fe(III) на конечной стадии разложения установлено методом Мессбауэровской спектроскопии.

В таких фтороэльпасолитах, как $(NH_4)_3ZrF_7$, $(NH_4)_3NbOF_6$, $(NH_4)_3Mo(W)O_3F_3$, начало разложения связано с выделением одной молекулы NH_3 и одной молекулы HF:

$(NH_4)_3ZrF_7 = (NH_4)_2ZrF_6 + NH_3 + HF,$ (4.6)

$(NH_4)_3NbOF_6 = (NH_4)_2NbOF_5 + NH_3 + HF,$ (4.7)

$(NH_4)_3MoO_3F_3 = (NH_4)_2MoO_3F_2 + NH_3 + HF.$ (4.8)

Анализ ВС в структурах $(NH_4)_3ZrF_7$ и $(NH_4)_3Mo(W)O_3F_3$ позволяет установить, что геометрически наиболее оптимальным местом для переноса протона к фтору является 4*b* позиция разупорядоченной NH_4 группы в структуре эльпасолита. В случае оксофторометаллатов наиболее отрицательно заряженными являются атомы F в *транс*-положении к O, к которым, скорее всего, и переносится протон. Отрыв HF с неизбежностью ведет к образованию цепочечной структуры с фторидным или оксидным мостиком (структурная полимеризация), кроме случая $(NH_4)_3NbOF_6$. Здесь ниобиевый полиэдр просто принимает более устойчивую конфигурацию октаэдра.

Второй тип реакций характеризует разложение таких комплексов, как оксофторотитанаты аммония:

$2(NH_4)_3TiOF_5 \rightarrow (NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_2TiOF_4 + 2NH_3 + H_2O,$ (4.9)

$3(NH_4)_2TiOF_4 = (NH_4)_2TiF_6 + 2NH_4TiOF_3 + 2NH_3 + H_2O,$ (4.10)

$4NH_4TiOF_3 = (NH_4)_2TiF_6 + 3(NH_4)_{0.3}TiOF_2 + 0.15N_2 + 0.8NH_3 + H_2O.$ (4.11)

Следует отметить заметную подвижность протонной подсистемы в $(NH_4)_3TiOF_5$ уже при 270 К, о чем свидетельствуют ЯМР ^1H данные. Считается, что это происходит вследствие диффузии аммонийных групп по механизму “гребного колеса” (“paddle wheel”) в аммонийных эльпасолитах. Однако более вероятна топохимическая природа высокой подвижности протонной подсистемы, связанная с легким переносом протона от NH_4^+ к атому O аниона:

$NH_4^+ + TiOF_5^{3-} = NH_3 + Ti(OH)F_5^{2-}.$ (4.12)

Наконец, третий тип реакций связан с термическим поведением таких комплексов, как NH_4BF_4, $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2GeF_6$, NH_4TiF_5, NH_4TaF_6. При нагревании эти соединения инконгруэнтно сублимируют. Подробно исследована сублимация $(NH_4)_2SiF_6$. Комплекс был впервые описан Мариньяком в 1859 г., но до сих пор вопрос его термического поведения остается дискуссионным. В

литературе принята схема разложения с образованием пяти газовых молекул:

$(NH_4)_2SiF_{6(кр)} = SiF_{4(г)} + 2NH_{3(г)} + 2HF_{(г)}$. (4.13)

Тензиметрическое изучение процесса сублимации динамическим методом потока и статическим методом измерения давления пара показало, что в газовой фазе присутствуют четыре молекулы:

$2(NH_4)_2SiF_6 = Si_2F_7NH_2NH_3 + 2NH_3 + 5HF$. (4.14)

Перегретые пары комплекса имеют кислую реакцию, а в масс-спектре продукта взаимодействия $(NH_4)_2SiF_6$ с элементным кремнием (для связывания выделяющегося HF) обнаруживается осколок массой 223, что соответствует биядерному комплексу кремния $Si_2F_7NH_2NH_3$. Квантово-химический расчет показывает, что минимальной энергией обладает конфигурация двух кремниевых октаэдров, сочлененных по грани двумя атомами F и NH_2 группой (рис. 29).

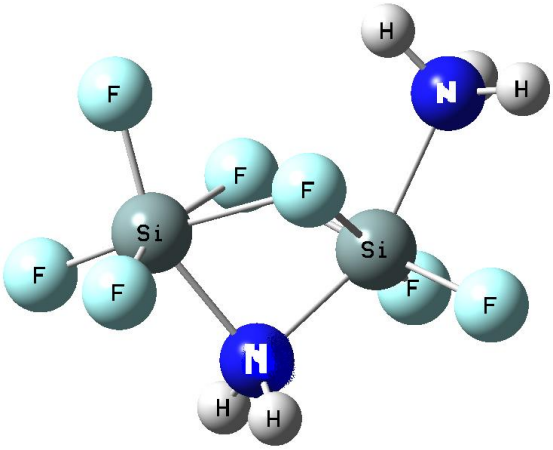
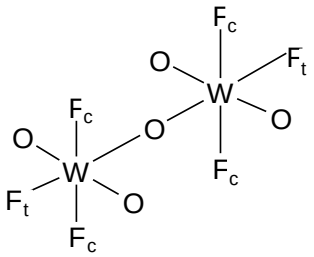
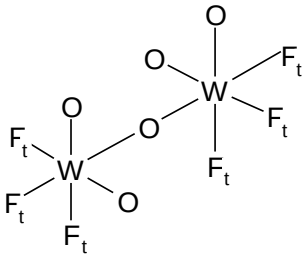


Рис. 29. Биядерный комплекс кремния $Si_2F_7NH_2NH_3$; расчет HF/6-31G(*d,p*).

Гидролитические свойства фторо- и оксофторометаллатов аммония исследованы на примере комплекса $(NH_4)_2WO_2F_4$ с изолированными анионами и цепочечного $NH_4TiO_xF_{5-2x}$ (x = 0.2). Кислая реакция их водных растворов свидетельствует о гидролизе этих соединений. Методами ЯМР ^{19}F, ^{183}W и ^{17}O установлено существование двух биядерных комплексов вольфрама (двух димеров) $[W_2O_5F_6]^{4-}$ с *trans*(*mer*)-конфигурацией (в кислой среде) и *cis*(*fac*)-изомером (в щелочной среде):

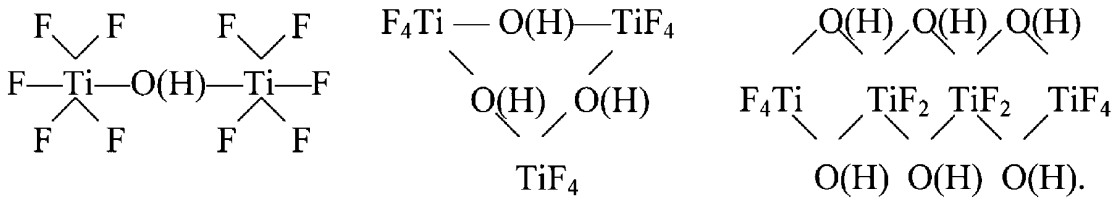


trans (mer)-$[W_2O_5F_6]^{4-}$



cis (fac)-$[W_2O_5F_6]^{4-}$

В водных растворах $NH_4TiO_xF_{5-2x}$ преобладают формы $[TiF_6]^{2-}$ и $[F_5Ti–OH–TiF_5]^{3-}$, присутствуют также более олигомеризованные формы (тримеры, тетрамеры):



Наличие олигомеров с гидроксидными мостиками подтверждается данными ЯМР ^{17}O: наблюдается линия атомов O с хим. сдвигом около 52 ppm. Сбалансированное уравнение гидролиза $NH_4TiO_{0.2}F_{4.6}$ выглядит следующим образом:

$$NH_4TiO_{0.2}F_{4.6} + 0.5H_2O = 0.25(NH_4)_2[TiF_6] + 0.1(NH_4)_3[Ti_2(OH)F_{10}] + 0.15(NH_4)_{1.3}H_{1.7}[Ti_3(OH)_3F_{12}] + 0.025H_2[Ti_4(OH)_6F_{12}]. \quad (4.15)$$

Следует отметить, что гидролитическое разложение титанового $(NH_4)_3TiOF_5$ и вольфрамового $(NH_4)_3WO_3F_3$ эльпасолитов сопровождается образованием слоистых NH_4TiOF_3 и NH_4WO_3F и щелочной реакцией раствора.

Пирогидролитическое разложение фторотитанатов и фтороферратов аммония сопровождается на начальных стадиях процесса их термическим разложением:

$$(NH_4)_2Ti(OH)_xF_{6-x} + (1-x)H_2O = NH_4TiOF_3 + NH_3\uparrow + (3-x)HF\uparrow, \quad (4.16)$$

$$NH_4TiOF_3 = (NH_4)_{0.8}TiOF_{2.8} + 0.2NH_3\uparrow + 0.2HF\uparrow, \quad (4.17)$$

$$(NH_4)_{0.8}TiOF_{2.8} = (NH_4)_{0.3}TiOF_{2.3} + 0.5NH_3\uparrow + 0.5HF\uparrow, \quad (4.18)$$

$$(NH_4)_{0.3}TiOF_{2.3} + H_2O = TiO_2 + 0.3NH_3\uparrow + 2.3HF\uparrow. \quad (4.19)$$

$$\underset{2.6\le x\le 3.0}{(NH_4)_xFe(OH)_{3-x}F_{2x}} \rightarrow \underset{x\le 0.4;\ y\le 0.4}{(NH_4)_{1-x}Fe(OH)_yF_{4-x-y}} \rightarrow \underset{x\le 0.2;\ y\le 0.2}{(NH_4)_yFe(OH)_x\ F_{3-x+y}} \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3. \quad (4.20)$$

$$NH_4H_{2x}FeO_xF_3 \xrightarrow{k_1} FeF_2 \begin{cases} \xrightarrow{k_2} FeO_x(OH)_yF_{2-x-y} \xrightarrow{k_3} Fe_2O_3\ (t<300^oC)\ (A) \\ \xrightarrow{k'_2} Fe(OH)_xF_{2-x} \xrightarrow{k'_3} FeO \longrightarrow Fe_3O_4 \longrightarrow Fe_2O_3\ (t>300^oC)\ (B) \end{cases} \quad (4.21)$$

Схема А описывает протекание процесса пирогидролиза железного фторопе-ровскита с одновременным окислением Fe^{2+}, схема В предполагает протекание процесса пирогидролиза без окисления железа.

Полученные экспериментальные данные и выявленные закономерности процессов фторирования, термического и гидролитического разложения исследуемых комплексов позволили использовать их в аналитической химии и в качестве прекурсоров для получения материалов из природных компонентов.

$(NH_4)_2SiF_6$ не подвергается ни гидролизу, ни пирогидролизу и в точности соответствует своему стехиометрическому составу, поэтому предлагается в качестве стандарта и новой аналитической формы при определении кремния с использованием фторидной пробоподготовки.

Глава 5 посвящена фторидным способам пробоподготовки в анализе кремнийсодержащих материалов. Фторидное разложение с помощью NH_4HF_2 при 20–200 ^oC с последующим водным выщелачиванием характеризует простоту исполнения предлагаемого фторидно-атомно-абсорбционного способа определения кремния с использованием $(NH_4)_2SiF_6$ в качестве стандарта.

Контроль предлагаемого способа определения кремния осуществляли на стандартных образцах дальневосточных магматических руд с различным содержанием кремния (2–80 масс. % SiO_2). Содержание кремния определяли в шеелитовых, флюоритовых, ильменитовых концентратах и рудах. Сбалансированные результаты анализа были получены для образцов циркона месторождения Pocos de Caldas (Бразилия). Был выполнен полный анализ силико-боратных стекол, показавший, что сопутствующие элементы также могут быть успешно

определены.

Анализ микропримесей в кремнийсодержащих материалах основан на сублимационных свойствах $(NH_4)_2SiF_6$ и неподверженности его пирогидролизу. Нагревание профторированного образца выше 300 ^oC (при 300–500 ^oC) обеспечивает полное удаление силикатной матрицы и концентрирование примесей, легко растворимых в минеральных кислотах. Именно таким образом были проанализированы образцы луговых почв на содержание тяжелых металлов. Для определения элементов, таких как Ti, V, Nb, Ta, W, Mo, способных образовывать летучие фториды при 300–500 ^oC, используется дополнительная стадия пирогидролиза. При этом аммонийно-фторидные комплексы указанных элементов трансформируются в оксиды или оксифториды (что требует 30–40 мин), которые являются нелетучими и растворяются в минеральной кислоте. Именно так были определены микропримеси в аморфном SiO_2, полученном из рисовой шелухи, и в природных опалах.

В **главе 6** описаны предлагаемые способы переработки минерального сырья с использованием NH_4HF_2. На основании результатов исследования химии взаимодействия природных материалов с NH_4HF_2, состава и строения продуктов фторирования – высокосимметричных фаз фторо- и оксофторометаллатов аммония, изучения их физико-химических свойств были предложены способы переработки некоторых видов минерального сырья с использованием этого реагента.

Предложение по переработке шеелитовых концентратов состоит в использовании гидрометаллургической стадии разделения кальция и вольфрама. После стадии фторирования исходного концентрата при 150–200 ^oC полученный спек подвергали простому водному выщелачиванию, при этом малорастворимый CaF_2 осаждается, а вольфрам переходит в раствор. При упаривании полученного раствора кристаллизуется $(NH_4)_2WO_2F_4$, термическое разложение которого приводит к образованию нестехиометрических оксифторидов вольф-

рама, из которых известными способами можно получать металлический вольфрам или его триоксид.

Многофункциональным материалом является диоксид титана. Устойчивый коммерческий интерес к TiO_2 обусловлен его пигментными свойствами. Комбинация приемов пирометаллургии (спекания исходного ильменита с NH_4HF_2) и гидрометаллургии (последующего водного выщелачивания) составляет основу предлагаемого способа переработки ильменитовых концентратов.
Из прозрачного раствора выщелачивания удаляют остаточное количество железа введением $NH_3 \cdot aq$, выделяют кристаллы $(NH_4)_2Ti(OH)_xF_{6-x}$, из которых известными методами (пирогидролизом или гидролизом) получают TiO_2. Побочный товарный продукт – Fe_2O_3.

Фторотитанат аммония, полученный из ильменитового концентрата и содержащий $5 \cdot 10^{-3}$ масс. %. железа, сжигали в токе кислорода при 1000 ^{o}C. Кристаллы голубовато-сиреневого цвета со структурой рутила, содержащие N и F (фторонитридооксид титана), являются эффективным УФ абсорбером.

Результаты исследований, представленных в диссертации, совокупность установленных закономерностей и сделанных выводов можно рассматривать как развитие физико-химических основ фторидных способов получения функциональных материалов. Намечены перспективы получения наноразмерных оксидов или оксифторидов с использованием фторо- или оксофторометаллатов аммония.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В развитие физико-химических основ фторидных способов получения функциональных материалов выполнено комплексное исследование химии, строения, ориентационного беспорядка и фазовых превращений в кристаллах фторо- и оксофторометаллатов аммония, являющихся прекурсорами для синтеза перспективных материалов. Выявленные закономерности при определении взаимосвязи «состав – структура – свойство» этого класса соединений позволили предложить фторидные способы анализа и переработки природных материалов с использованием NH_4HF_2.

2. Установлено, что все термодинамически возможные реакции фторирования природных минералов протекают с экзоэффектом. Продуктами реакций являются высокосимметричные нестехиометрические аммонийно-фторидные комплексы с частичным изоморфным замещением (на уровне 2–4 масс. %) фторид-иона на гидроксид (оксид) или оксофторометаллаты аммония. Высокая симметрия комплексов есть результат динамического ориентационного беспорядка как аммонийных групп, так и анионных полиэдров.

3. Методом рентгеновской дифракции выполнено структурное исследование серии фторо- и оксофторометаллатов аммония. Установлено, что в кубических фтороэльпасолитах атомы лигандов распределены в основном в смешанной 24*e*+96*j* позиции *Fm*3*m* ячейки, а разупорядоченная NH_4 группа в действительности имеет не две (4*b* позиция), а не менее 6 или 8 возможных эквивалентных ориентаций. Реориентации аммонийных тетраэдров и анионных полиэдров скоррелированы, фазовые переходы при понижении температуры имеют динамическую природу и связаны с последовательным упорядочением структурных единиц, сопровождающимся большим изменением энтропии (фазовые переходы типа порядок-беспорядок).

4. В ромбических кристаллах оксофторометаллатов диаммония [$(NH_4)_2NbOF_5$, $(NH_4)_2MoO_2F_4$, $(NH_4)_2WO_2F_4$] катионы и анионы реориентируются независимо,

для всех соединений при понижении температуры наблюдается последовательность из двух ФП. Переход от динамического ориентационного беспорядка к полностью упорядоченному состоянию структуры в $(NH_4)_2NbOF_5$ осуществляется через полное упорядочение $NbOF_5$ октаэдров и частичное, а затем полное упорядочение NH_4 групп.

Два независимых состояния *cis*-MO_2F_4 октаэдра характеризуют статический и динамический беспорядок RT-структур $(NH_4)_2MoO_2F_4$ и $(NH_4)_2WO_2F_4$. В процессе ФП анионная подрешетка в $(NH_4)_2WO_2F_4$ переходит в полностью упорядоченное состояние, в то время как в $(NH_4)_2MoO_2F_4$ осуществляется переход от динамического беспорядка к статическому с тремя возможными ориентациями *cis*-MoO_2F_4 октаэдра.

5. Впервые с использованием обычной рентгеновской дифракции в динамически разупорядоченных структурах оксофторометаллатов аммония установлена возможность идентификации атомов O и F на локальном уровне и выявления реальной геометрии полиэдра.

В статически разупорядоченных системах возможность идентификации атомов O и F зависит от степени разупорядочения полиэдров. При небольшом числе ориентаций, как в LT-структуре $(NH_4)_2MoO_2F_4$, эта возможность реализуется; при большом числе ориентаций, как в $Rb_2WO_2F_4$, O и F не различимы, реальная геометрия октаэдра не выявляется.

6. Установлено, что наличие полосы поглощения в области 700–800 $см^{-1}$ в ИК спектрах неорганических фторидных соединений связано с присутствием кислорода (оксида, гидроксида) в их составе. Впервые дается ее интерпретация как деформационного колебания O–H···F системы с сильной водородной связью (расстояние O···F 2.5–2.6 Å) или как синхронного валентного (M–O, F) колебания в динамически разупорядоченных полиэдрах.

7. Установлена аналогия в характере термического и гидролитического поведения исследуемых фторо- и оксофторометаллатов аммония, заключающаяся в протекании процессов олигомеризации (полимеризации).

Впервые предложен механизм инконгруэнтной сублимации $(NH_4)_2SiF_6$, сопровождающейся образованием биядерного комплекса кремния $Si_2F_7NH_2NH_3$.

Впервые обнаружены *trans(mer)*-$[W_2O_5F_6]^{4-}$ и *cis(fac)*-$[W_2O_5F_6]^{4-}$ димеры с мостиковыми атомами кислорода при гидролизе $(NH_4)_2WO_2F_4$. Одной из основных форм при гидролизе летучего комплекса титана $NH_4TiO_xF_{5-2x}$ является димер $[Ti_2(OH)F_{10}]^{3-}$ с гидроксидным мостиком.

Установлено, что начальные стадии процесса пирогидролиза фторотитанатов и фтороферратов аммония характеризуются термическим разложением комплексов с последующим образованием в результате полимеризации соответствующих оксидов.

8. Предложен фторидно-атомно-абсорбционный способ определения кремния, отличающийся простотой исполнения и экспрессностью, и способы фторидной пробоподготовки для анализа микропримесей в кремнийсодержащих материалов, состоящие во фторировании исходного материала и последующего термолиза или пирогидролиза продуктов фторирования.

9. Предложены пирогидрометаллургические способы переработки шеелитовых и ильменитовых концентратов с использованием гидродифторида аммония, отличающиеся замкнутостью технологического цикла и комплексностью использования сырья.

Цитируемая литература:

1. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – P. 2891-2959.
2. Zhou L., Smyth-Boyle D., O'Brien P. A facile synthesis of uniform NH_4TiOF_3 mesocrystals and their conversion to TiO_2 mesocrystals // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 1309-1320.
3. Lee M-K., Shin T-H. Growth evolution of ammonium oxotrifluorotitanate discoid crystal on glass prepared by ammonium hexafluorotitanate and boric acid // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – V. 43. – No. 025402 (5 pp).
4. Эткинс П. Порядок и беспорядок в природе. – М.: Мир, 1987. – 224 с.
5. Раков Э.Г. Фториды аммония // Итоги науки и техники. Сер. неорган. химия.

– М.: ВИНИТИ, 1988. – Т. 15. – 156 с.
6. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах (в 2-х частях). – М.: Мир, 1982. – 435 и 336 с.
7. Withers R.L., Brink F.J., Liu Y., Norén L. Cluster chemistry in the solid state: Structured diffuse scattering, oxide/fuoride ordering and polar behaviour in transition metal oxyfuorides // Polyhedron. – 2007. – V. 26. – P. 290-299.
8. Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressaud A., Grannec J., Couzi M. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites) // Mat. Sci. & Engin. – 1998. – V. R 24, No. 3. – P. 81-151.
9. Moriya K., Matsuo T., Suga H., Seki S. On the Phase Transition of Ammonium Hexafluoroferrate(III) // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1977. – V. 50, No. 8. – P. 1920-1926.
10. Pauling L. The Crystal Structures of Ammonium Fluoferrate, Fluoaluminate and Oxyfluomolybdate // J. Amer. Chem. Soc. – 1924. – V. 46. – P. 2738-2751.
11. Hurst H.J., Taylor J.C. The crystal structure of ammonium heptafluorozirconate and the disorder of the heptafluorozirconate ion // Acta Cryst. B. – 1970. – V. 26. – P. 417-421.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Буквецкий Б.В., Нозик Ю.З., Фыкин Л.Е., Полищук С.А., Лапташ Н.М. Нейтронографическое исследование атомной структуры $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ // Коорд. химия. – 1977. – Т. 3, № 10. – С. 1594-1599.
2. Волкова Л.М., Самарец, Лапташ Н.М., Полищук С.А. Кристаллические структуры гидроксифторидов цинка и кадмия // Кристаллография. – 1978. – Т. 23, № 5. – С. 951-955.
3. Мельниченко Е.И., Лапташ Н.М., Кайдалова Т.А., Эпов Д.Г. Взаимодействие молибденовой кислоты с гидродифторидом аммония // Ж. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 906-910.
4. Лапташ Н.М., Мельниченко Е.И., Зеленский Ю.В., Зиатдинов А.М., Кавун В.Я., Полищук С.А. Синтез и исследование нестехиометрических натрийаммониевых оксифторидов вольфрама // Ж. неорган. химии. – 1992. – Т. 37, № 1. – С. 39-45.
5. Laptash N.M., Melnichehko E.I., Polyschuck S.A., Kaidalova T.A. The fluorination of scheelite with ammonium bifluoride // J. Therm. Anal. – 1992. – V. 38. – P. 2335-2341.
6. Laptash N.M., Melnichenko E.I., Polyshchuk S.A., Kravtsova Y.Y. Synthesis and thermoanalytical studies of tungsten ammonium sodium oxyfluorides // J. Therm. Anal. – 1993. – V. 39. – P. 1477-1482.
7. Laptash N.M., Polyshchuk S.A. Thermal decomposition of ammonium fluoroferrates $(NH_4)_xFeF_{2x}$ $(2 \leq x \leq 3)$ // J. Therm. Anal. – 1995. – V. 44. – P. 877-883.

8. Лапташ Н.М., Кайдалова Т.А. Твердофазное взаимодействие фторапатита с гидродифторидом аммония // Ж. неорган. химии. – 1996. – Т. 41, № 4. – С. 557-559.
9. Лапташ Н.М., Николенко Ю.М., Мищенко Н.М., Смешанная валентность в нестехиометрических оксифторидах молибдена // Ж. неорган. химии. – 1997. – Т. 42, № 5. – С.765-768.
10. Laptash N.M., Maslennikova I.G., Kaidalova T.A. Ammonium Oxofluorotitanates // J. Fluorine Chem. – 1999. – V. 99. – P. 133-137.
11. Laptash N.M., The band at 700–750 cm^{-1} in the IR spectra of inorganic complex fluorides as an oxygen sensor // J. Fluorine Chem. – 2000. – V. 105. – P. 59-64.
12. Laptash N.M., Nikolenko Y.M., Kurilenko L.N., Polyshchuk S.A., Kalacheva T.A. Fluorination of sulfide minerals with ammonium hydrogen difluoride //J. Fluorine Chem. – 2000. – V. 105. – P. 53-58.
13. Laptash N.M., Merkulov E.B., Maslennikova I.G. Thermal behaviour of ammonium oxofluorotitanates (IV) // J. Therm. Anal. Calorym. – 2001. – V. 63. – P. 197-204.
14. Maslennikova I.G., Laptash N.M., Kaidalova T.A., Kavun V.Ya. Volatile ammonium fluorotitanate // Spectroscopy Letters. – 2001. – V. 34. – P. 775-781.
15. Лапташ Н.М., Масленникова И.Г., Куриленко Л.Н., Мищенко Н.М. Фторирование ильменита гидродифторидом аммония. Новый оксофторотитанат аммония // Ж. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 33-39.
16. Масленникова И.Г., Лапташ Н.М., Голиков А.П. Кинетика пирогидролиза $(NH_4)_2TiF_6$ и $(NH_4)_2TiOF_4$ // Ж. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 2. – С. 233-238.
17. Кавун В.Я., Буквецкий Б.В., Лапташ Н.М., Масленникова И.Г., Сергиенко С.С. Структура и внутренняя подвижность комплексных ионов в пентафторотитанате аммония по данным РСА и ЯМР // Ж. структ. химии. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 921-927.
18. Масленникова И.Г., Лапташ Н.М., Голиков А.П. Пирогидролиз фтороферратов аммония // Ж. неорган. химии. – 2002. – Т. 47, № 5. – С. 796-802.
19. Куриленко Л.Н., Лапташ Н.М., Меркулов Е.Б., Глущенко В.Ю. О фторировании кремнийсодержащих минералов гидродифторидом аммония // Эл. журн. “Исследовано в России”. – 2002. – 130/021011 – С. 1465-1471. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/130.pdf.
20. Udovenko A.A., Laptash N.M., Maslennikova I.G. Orientation disorder in ammonium elpasolites. Crystal structures of $(NH_4)_3AlF_6$, $(NH_4)_3TiOF_5$ and $(NH_4)_3FeF_6$ // J. Fluorine Chem. – 2003. – V. 124. – P. 5-15.
21. Лапташ Н.М., Федотов М.А., Масленникова И.Г., Гидролиз летучего оксофторотитаната аммония по данным ЯМР ^{19}F, ^{17}O, ^{49}Ti // Ж. структ. химии. – 2004. – Т. 45, № 1. – С. 77-85.

22. Флеров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М. Калориметрические и рентгеновские исследования перовскитоподобных оксифторидов $(NH_4)_3WO_3F_3$ и $(NH_4)_3TiOF_5$ // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 888-894.
23. Flerov I.N., Fokina V.D., Bovina A.F., Laptash N.M. Phase transitions in perovskite-like oxyfluorides $(NH_4)_3WO_3F_3$ and $(NH_4)_3TiOF_5$ // Solid State Sci. – 2004. – V. 6 – P. 367-370
24. Krylov A.S., Gerasimova J.V., Vtyurin A.N., Fokina V.D., Laptash N.M., Voyt E.I. A study of phase transition in $(NH_4)_3WO_3F_3$ by Raman scattering // Physica Status Solidi (B). – 2006. – V. 243. – P. 435-441.
25. Флеров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Молокеев М.С., Васильев А.Д., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М. Теплоемкость, структурный беспорядок и фазовый переход в криолите $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$ // Физика твердого тела. – 2006 – Т. 48, № 8. – С. 1473-1481.
26. Мельникова С.В., Фокина В.Д., Лапташ Н.М. Фазовые переходы в оксифториде $(NH_4)_2WO_2F_4$ // Физика твердого тела. – 2006 – Т. 48, № 1. – С. 110-113.
27. Флеров И.Н., Фокина В.Д., Горев М.В., Васильев А.Д., Бовина А.Ф., Молокеев М.С., Лапташ Н.М. Механизм фазовых переходов в сегнетоэластике $(NH_4)_2WO_2F_4$ // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 4. – С. 711-716.
28. Втюрин А.Н., Крылов А.С., Герасимова Ю.В., Фокина В.Д., Лапташ Н.М., Войт Е.И. Исследование фазовых переходов в оксифториде $(NH_4)_3WO_3F_3$ методом комбинационного рассеяния света // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 1004-1006.
29. Войт Е.И., Войт А.В., Машковский А.А., Лапташ Н.М., Кавун В.Я. Динамический беспорядок в оксофторовольфраматах аммония $(NH_4)_2WO_2F_4$ и $(NH_4)_3WO_3F_3$ // Ж. структ. химии. – 2006. – Т. 47, № 4. – С. 661-669.
30. Флёров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Молокеев М.С., Погорельцев Е.И., Лапташ Н.М. Теплоемкость, структура и фазовая Т-р диаграмма эльпасолита $(NH_4)_2KMoO_3F_3$ // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 1. – С. 136-142.
31. Фокина В.Д., Флёров И.Н., Горев М.В., Богданов Е.В., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М.. Теплофизические исследования фазовых переходов в кристалле $(NH_4)_3NbOF_6$ // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 8. – С. 1475-1479.
32. Мельникова С.В., Лапташ Н.М., Жогаль А.Л. Фазовые переходы в оксифториде $(NH_4)_3NbOF_6$ // Физика твердого тела. – 2007.– Т. 49, № 5. – С. 908-912.
33. Лапташ Н.М., Ковалева Е.В., Машковский А.А., Белолипцев А.Ю., Земнухова Л.А. Гидролиз фторидных соединений сурьмы(III) // Ж. структ. химии. – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 907-913.
34. Fokina V.D., Flerov I.N., Gorev M.V., Molokeev M.S., Vasiliev A.D., Laptsh M.N. Effect of Cationic Substitution on Ferroelectric and Ferroelastic Phase Transitions in Oxyfluorides $A_2A'WO_3F_3$ (A, A': K, NH_4, Cs) // Ferroelectrics. – 2007. – V. 347. – P. 60-64.

35. Aleksandrov K.S., Vtyurin A.N., Gerasimova Ju. V., A.S. Krylov, Laptash N.M., Voyt E.I., Kocharova A.G., Surovtsev S.V. Raman spectra and ordering processes in alkaline-tungsten oxyfluorides // Ferroelectrics. – 2007. – V. 347. – P. 79-85.
36. Удовенко А.А., Лапташ Н.М. Ориентационный беспорядок в кристаллических структурах $(NH_4)_3ZrF_7$ и $(NH_4)_3NbOF_6$ // Ж. структ. химии. – 2008. – Т. 49, № 3. – С. 550-506.
37. Мельникова С.В., Лапташ Н.М. Фазовые переходы в ромбическом оксофториде $(NH_4)_2MoO_2F_4$ // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 3. – С. 493-496.
38. Флеров И.Н., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Богданов Е.В., Молокеев М.С., Кочарова А.Г., Погорельцев Е.И., Лапташ Н.М. Механизм и природа фазовых переходов в оксифториде $(NH_4)_3MoO_3F_3$ // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 3. – С. 497-506.
39. Герасимова Ю.В., Крылов А.С., Втюрин А.Н., Лапташ Н.М., Горяйнов С.В. Исследование фазового перехода в оксифториде $(NH_4)_3TiOF_5$ методом комбинационного рассеяния света // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 8. – С. 1476-1479.
40. Мисюль С.В., Мельникова С.В., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М. Оптические и рентгеновские исследования симметрии искаженных фаз кристалла $(NH_4)_3ZrF_7$ // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 10. – С. 1951-1956.
41. Фокина В.Д., Флеров И.Н., Молокеев М.С., Погорельцев Е.И., Богданов Е.В., Крылов А.С., Бовина А.Ф., Воронов В.Н., Лапташ Н.М. Теплоемкость, фазовая T–p диаграмма и структура Rb_2KTiOF_5 // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 11. – С. 2084-2092.
42. Герасимова Ю.В., Крылов А.С., Втюрин А.Н., Иваненко А.А., Шестаков Н.П., Лапташ Н.М. Колебательные спектры неупорядоченного оксифторида $(NH_4)_3WO_3F_3$ // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2008. – Т. 72, № 8. – С. 1211-1214.
43. Udovenko A.A., Laptash N.M. Orientational disorder and crystal structures of $(NH_4)_3MoO_3F_3$ and $(NH_4)_3WO_3F_3$ // Acta Cryst. B. – 2008. – V. 64. – P. 305-311.
44. Udovenko A.A., Laptash N.M. Orientational disorder and phase transitions in crystals of $(NH_4)_2NbOF_5$ // Acta Cryst. B. – 2008. – V. 64. – P. 527-533.
45. Udovenko A.A., Laptash N.M. Disorder in crystals of dioxofluorotungstates, $(NH_4)_2WO_2F_4$ and $Rb_2WO_2F_4$ // Acta Cryst. B. – 2008. – V. 64. – P. 645-651.
46. Мельникова С.В., Крылов А.С., Жогаль А.Л., Лапташ Н.М. Оптические исследования фазовых переходов в кристалле $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$ // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 4. – С. 771-776.
47. Смирнов Л.С., Колесников А.И., Флёров И.Н., Лапташ Н.М. Изучение особенности фазовых переходов в $(NH_4)_2WO_2F_4$ с помощью неупругого рассеяния нейтронов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 11. – С. 2224-2228.
48. Фокина В.Д., Богданов Е.В., Погорельцев Е.И., Бондарев В.С., Флеров И.Н., Лапташ Н.М. Калориметрические и диэлектрические исследования оксифторида $(NH_4)_2MoO_2F_4$ // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 1. – С. 148-155.

49. Горев М.В., Богданов Е.В., Флеров И.Н., Кочарова А.Г., Лапташ Н.М. Исследование теплового расширения, фазовых даграмм и барокалорического эффекта в оксифторидах $(NH_4)_2WO_2F_4$ и $(NH_4)_2MoO_2F_4$ // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 1. – С. 156-164.
50. Горев М.В., Флеров И.Н., Богданов Е.В., Воронов В.Н., Лапташ Н.М. Барокалорический эффект в области структурного фазового перехода в оксифториде Rb_2KTiOF_5 // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 351-357.
51. Фокина В.Д., Богданов Е.В., Горев М.В., Молокеев М.С., Погорельцев Е.И., Флеров И.Н., Лапташ Н.М. Фазовые переходы в оксифториде $(NH_4)_2NbOF_5$ // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 728-734.
52. Udovenko A.A., Vasiliev A.D., Laptash N.M. Orientational disorder and phase transition in crystals of dioxofluoromolybdate, $(NH_4)_2MoO_2F_4$ // Acta Cryst. B. – 2010. – V. 65. – P. 34-39.
53. Fedotov M.A., Kon'shin V.V., Laptash N.M. Hydrolysis of ammonium fluorotungstates, a ^{19}F, ^{17}O, and ^{183}W NMR study // J. Fluorine Chem. – 2010. – V. 131. – P. 612-615.
54. Gorev M., Bogdanov E., Flerov I., Laptash N. Thermal expansion, phase diagrams and barocaloric effects in $(NH_4)_2NbOF_5$ // J. Phys. Cond. Matter. – 2010. – V. 22, No. 18. – Article No. 185901.
55. Kavun V.Ya., Kozlova S.G., Laptash N.M., Tkachenko I.A., Gabuda S.P. Tricritical point in ferroelastic ammonium titanyl fluoride: NMR study // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183. – P. 2218-2221.

Авторские свидетельства и патенты:

1. А. с. СССР № 1624923. Способ переработки вольфрамсодержащего сырья / Лапташ Н.М., Эпов Д.Г, Мельниченко Е.И. – Опубл. 27.08.1999, БИ № 24.
2. Патент РФ № 2034786. Способ получения FeF_3 / Лапташ Н.М., Лукиянчук Г.Д. – Опубл. 10.05.1995, БИ № 13.
3. Патент РФ № 2144504. Способ разделения железа и титана / Гордиенко П.С., Лапташ Н.М., Гончарук В.К. – Опубл. 20.01.2000, БИ № 2.
4. Патент РФ № 2139249. Способ переработки титансодержащего сырья / Гордиенко, П.С. Масленникова И.Г., Лапташ Н.М., Гончарук В.К., Смольков А.А. – Опубл. 10.10.1999, БИ № 28.
5. Патент РФ № 2157523. Способ определения кремния / Лапташ Н.М., Куриленко Л.Н. – Опубл. 10.10.2000, БИ № 28.
6. Патент РФ № 2306546. Способ определения примесей в кремнийсодержащих материалах / Лапташ Н.М., Куриленко Л.Н. – Опубл. 20.09.2007, БИ № 26.