

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.422.15

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИ- И ТЕТРАФТОРИДОВ КОБАЛЬТА И ИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

© 2019 г. Е. Л. Осина^а, Н. С. Чилингаров^б, С. Б. Осин^б, Е. В. Скокан^б, М. И. Никитин^{с,*}^аРоссийская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва, Россия^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия^сРоссийская академия наук, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: nikmi46@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2018 г.

Проведен критический анализ литературных данных о равновесиях с участием газообразных фторидов кобальта и их отрицательных ионов. Рекомендованы энтальпии образования $-\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$ (кДж/моль): $\text{CoF}_3 - 568.9 \pm 8$, $\text{CoF}_3^- - 972.4 \pm 10$, $\text{CoF}_4 - 639.4 \pm 12$, $\text{CoF}_4^- - 1228.0 \pm 17$.

Ключевые слова: фторид кобальта, энтальпии образования

DOI: 10.1134/S0044453719020201

Высшие фториды кобальта представляют интерес как фторирующие агенты, молекулы которых имеют энергию сродства к электрону большую, чем у атомов галоидов. Термодинамические характеристики кристаллического трифторида проанализированы и представлены в [1]. Проведенные в дальнейшем измерения давления насыщенного пара CoF_3 и синтез газообразного тетрафторида кобальта требуют дополнить, пересмотреть и рекомендовать данные об этих молекулах для включения в [1]. Это относится и к отрицательным ионам CoF_3^- и CoF_4^- .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамические функции три- и тетрафторидов кобальта и их отрицательных ионов

Строение молекулы CoF_4 экспериментально не исследовалось. Ее структура принята на основании результатов DFT-расчетов, проведенных в данной работе в приближении V3LYP с базисами 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-PVTZ и cc-PVQZ. Во всех расчетах получена структура правильного тетраэдра симметрии T_d ($\sigma = 12$) с близкими по величине межъядерными расстояниями (1.74, 1.73 Å). Такая же структура найдена в известных экспериментальных исследованиях для тетрагалогенидов переходных металлов (CrF_4 , VF_4 и TiF_4). Значение произведения моментов инерции $I_A I_B I_C \times 10^{17} = 15980\text{ г}^3\text{ см}^6$, соответствует величине межъядерного расстояния $r(\text{Co}-\text{F}) = 1.73\text{ Å}$.

ИК-спектры CoF_4 исследовались только в Ag-матрице в [2]. Полоса при 767.8 см^{-1} отнесена к валентной асимметричной частоте колебания тетрафторида кобальта. В наших расчетах для этой частоты получены значения от 683 (cc-pVDZ, cc-PVTZ) до 728 см^{-1} с базисом cc-PVQZ. Последнее значение хорошо согласуется с экспериментальной величиной $\nu_3 = 768(3)\text{ см}^{-1}$, принятой нами для расчета термодинамических функций CoF_4 . Значения остальных частот взяты из расчета с базисом cc-PVQZ: $\nu_1 = 768$, $\nu_2 = 184(2)$, $\nu_4 = 216(3)$.

Статистический вес основного состояния $p_x \text{CoF}_4 X^6A_1$ равен 6.

Структура и колебательные спектры отрицательного иона тетрафторида кобальта CoF_4^- не исследовались. Попытка расчета молекулярных постоянных CoF_4^- V3LYP методом в базисах SDD, 6-311, cc-pVDz, cc-pVTZ, ccrvQZ не привела к положительному результату. Симметрия иона понижалась до C_1 при очень незначительных изменениях в величинах межъядерных расстояний и углов. Значения частот колебаний в разных базисах сильно различались, а в базисе 6-311 была получена даже мнимая частота. В связи с этим, все молекулярные постоянные оценены на основании соответствующих величин нейтральной молекулы CoF_4 . Значение произведения моментов инерции $I_A I_B I_C \times 10^{17} = 14886\text{ г}^3\text{ см}^6$ рассчитано $r(\text{Co}-\text{F}) = 1.71\text{ Å}$ ($\sigma = 12$). Частоты колебаний приняты равными: $\nu_1 = 700$, $\nu_2 = 180(2)$, $\nu_3 = 800(3)$, $\nu_4 = 200(3)\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1. Термодинамические функции CoF_4 и CoF_4^-

T, K	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
	Дж/(моль К)			кДж/моль
CoF_4				
298.15	84.250	262.673	323.873	18.247
600	99.717	311.232	388.795	46.538
700	101.713	323.446	404.326	56.616
800	103.089	334.428	418.003	66.860
900	104.072	344.404	430.205	77.221
1000	104.796	353.544	441.210	87.666
2000	107.232	417.836	514.871	194.071
3000	107.704	457.930	558.458	301.586
CoF_4^-				
298.15	83.710	262.061	323.645	18.361
600	102.288	310.811	388.891	46.848
700	105.638	323.134	404.923	57.253
800	108.067	334.266	419.197	67.945
900	109.744	344.428	432.029	78.841
1000	110.834	353.778	443.652	89.874
2000	110.927	420.277	520.997	201.441
3000	109.555	461.815	565.680	311.596

В литературе отсутствуют данные для электронных состояний CoF_4^- или изоэлектронной молекулы NiF_4 . Статистический вес основного состояния CoF_4^- принят равным 5, а энергия низко-лежащего электронного состояния оценена равной 2000 см^{-1} на основании данных для молекулы CoF_3 .

Термодинамические функции вычислены в приближении “жесткий ротатор-гармонический осциллятор” без учета возбужденных электронных состояний для CoF_4 и с учетом одного возбужденного состояния для CoF_4^- .

Численные значения термодинамических функций CoF_4 и CoF_4^- использованные в расчетах этой работы приведены в табл. 1.

Газообразный трифторид кобальта

Основная трудность измерения давления насыщенного пара CoF_3 эффузионным методом состоит в достижении термодинамического равновесия “кристалл с единичной активностью — пар”. При нагревании трифторида кобальта кристаллизационная и гигроскопическая вода гидролизует препарат (иногда до полного разложения), образуя плотную пленку продуктов на поверхности образца. Диффузионное ограничение потока

CoF_3 в газовую фазу приводит к установлению стационарного состояния, которое внешне воспринимается как равновесие “ CoF_3 (кр.) с пониженной, причем неизвестной активностью — пар”. При использовании эффузионного метода измерения давления насыщенного пара результаты окажутся заниженными. Для предотвращения этого было предложено помещать в эффузионную камеру добавки химически активных фторидов, взаимодействующих с водой при температурах, когда скорость гидролиза еще мала.

Впервые испарить CoF_3 удалось после предварительного нагревания смеси с 50 мас. % XeF_2 при 380–430 К непосредственно в эффузионной камере [3] (табл. 2). Результаты этого единственного в то время эксперимента проанализированы в [1].

В более поздних работах [4–7], выполненных эффузионным методом, обнаружилось, что давление насыщенного пара CoF_3 заметно выше. Это видно уже по температурным интервалам экспериментов (табл. 2). Проблема гидролиза в этих работах была решена использованием качественных препаратов трифторида кобальта, сухих боксов для загрузки образцов и выбором достаточно инертного материала эффузионной камеры. Следует отметить, что масс-спектрометрический анализ состава пара в [3, 5, 6] показал присутствие только молекул CoF_3 при, практически, совпада-

Таблица 2. Давление насыщенного пара (атм) и энтальпия сублимации (кДж/моль) CoF_3

T, K	P_T°	Метод*; материал камеры	Литература	$\Delta_s H^\circ(0)$
800–900	См. [1], калибровка по P_T° (CsF, NaCl)	Эффузионный, MC; Ni	[1, 3]	238.0
700–840	$\lg P_T^\circ = - (10630 \pm 400)/T + (9.594 \pm 0.2)$	Эффузионно-торзионный; пиррофиллит, Ni	[4]	219.4
750	4.1×10^{-5} полное испарение	Эффузионный, MC; Pt	[5, 6]	216.5
	3.2×10^{-5} полное испарение			218.1
	3.3×10^{-5} калибровка по P_T° (CoF_2)			217.9
723	5.73×10^{-6}	Эффузионный; фторированный Ni	[7]	220.9

* MC – масс-спектрометрическая регистрация молекул CoF_3 .

ющих масс-спектрах электронного удара ($E_e = 75\text{--}90$ эВ). На основании этих результатов принят необходимый для дальнейших расчетов в этой работе масс-спектр трифторида кобальта – $\text{CoF}_3^+ : \text{CoF}_2^+ : \text{CoF}^+ : \text{Co}^+ = 0.2 : 1 : 0.4 : 0.3$. Рассчитанные по давлениям насыщенного пара CoF_3 из [4–7] по III закону термодинамики значения энтальпии сублимации CoF_3 приведены в табл. 2. Здесь и далее, если не оговорено, в расчетах использованы термодинамические характеристики веществ из [1, 8] и источников, приведенных в разделе “Дополнения”. Усреднение очень хорошо согласующихся результатов [4–7], принятых равнозначными, дает $\Delta_s H^\circ(\text{CoF}_3, \text{кр.}, 0 \text{ K}) = 219.1 \pm 1$ кДж/моль, принятую в настоящей работе. С этой величиной хорошо согласуются данные [4], обработанные по II закону термодинамики – $\Delta_s H^\circ(\text{CoF}_3, \text{кр.}, 770 \text{ K}) = 203.5 \pm 8$, $\Delta_s H^\circ(\text{CoF}_3, \text{кр.}, 0 \text{ K}) = 213.1 \pm 10$ кДж/моль. Значение $\Delta_s H^\circ(\text{CoF}_3, \text{кр.}, 0 \text{ K}) = 238 \pm 15$ кДж/моль в [1, 3] существенно больше приведенных выше.

Комбинация полученной в данной работе величины $\Delta_s H^\circ(\text{CoF}_3, \text{кр.}, 0 \text{ K}) = 219.1$ и энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{CoF}_3, \text{кр.}, 0 \text{ K}) = -788.0$ кДж/моль [1] дает значение $\Delta_f H^\circ(\text{CoF}_3, \text{г}, 0 \text{ K}) = -568.9 \pm 8$ кДж/моль. Расчет погрешностей энтальпий реакций и рекомендованных величин см. в разделе “Дополнения”.

Газообразный тетрафторид кобальта

Молекулы CoF_4 в газовой фазе были обнаружены при фторировании кристаллических CoF_3 и CoF_2 соответственно тетрафторидом тербия [9] и неравновесной смесью молекулярного и атомарного фтора [10]. В работах [11, 12] приведены масс-спектры газовой фазы над системой $\text{CoF}_3(\text{кр.}) - 2\text{TbF}_4(\text{кр.})$ (примеры в табл. 3). Расшифровка суммарного масс-спектра дала для CoF_4 соотношение – $\text{CoF}_4^+ : \text{CoF}_3^+ : \text{CoF}_2^+ = 1 : (2 \pm 0.5) : 1$. С ним не согласуется масс-спектр полу-

ченный в [10, 13] – $\text{CoF}_4^+ : \text{CoF}_3^+ : \text{CoF}_2^+ = 0.2 : 0.6 : 0.9$ и отнесенный к CoF_4 . Основанием такого отнесения послужило неизмеримо малое давление насыщенного пара CoF_3 при наиболее низких температурах измерений. Если все же его расшифровывать как масс-спектр смеси три- и тетрафторидов кобальта по данным [12], в остатке получается масс-спектр, близкий к $\text{CoF}_3 - \text{CoF}_3^+ : \text{CoF}_3^+ = 0.16 : (1 \pm 0.3)$. Варьирование доли первого осколочного иона из CoF_4 в пределах приведенной в [11] погрешности делает расшифровку наиболее удовлетворительной при коэффициенте 1.75 (вместо 2) – $\text{CoF}_3^+ : \text{CoF}_2^+ = 0.2 : (1 \pm 0.2)$.

Противоречие можно объяснить следующим образом. Поток CoF_4 из эффузионной камеры может частично попадать на детали ионного источника, с более высокой температурой, разлагаться и испаряться в виде CoF_3 в область ионизации. Эти молекулы будут неотличимы от молекул CoF_3 из молекулярного пучка – иметь такие же реакцию на перекрывание его заслонкой и масс-спектр. Если давление CoF_4 достаточно велико, может даже возникнуть впечатление о превышении давления насыщенного пара CoF_3 при температуре камеры. Видимо это и является причиной различия масс-спектров в [11, 12] и [10, 13] и аномально высокого рассчитанного давления трифторида кобальта при температурах ниже 625 K в

Таблица 3. Масс-спектры газовой фазы системы $\text{CoF}_3(\text{кр.}) - \text{TbF}_4(\text{кр.})$ (20 измерений) [11, 12], константы равновесия и энтальпия реакции (1) (кДж/моль)

T, K	Ионные токи, pA			$K_p^\circ(T)$ (1)	$-\Delta_f H^\circ(0)$ (1)
	F_2^+	CoF_4^+	CoF_3^+		
649	30	0.04	0.2	32.4	73.6
678	10	0.014	0.086	12.3	71.5
731	16	0.01	0.54	0.618	59.0

опытах по фторированию дифторида с использованием генератора атомарного фтора [10].

Окончательно в дальнейших расчетах использован масс-спектр $\text{CoF}_4 - \text{CoF}_4^+ : \text{CoF}_3^+ : \text{CoF}_2^+ : \text{CoF}^+ : \text{Co}^+ = 1 : (1.75 \pm 0.2) : 1 : 0.5 : 0.5$.

Судить об установлении равновесия реакции:



по независимости константы равновесия от измеренных парциальных давлений участников при постоянной температуре довольно затруднительно из-за малого диапазона изменения последних и большого разброса значений (табл. 3, представлены выборочные измерения).

Расчет $K_p^\circ(T)(1)$ в [12] проводился с коэффициентом чувствительности прибора k , определенным по давлению насыщенного пара CoF_3 из [3] при температуре, превышающей температуры измерений [12]. В работе [11] $k = 1.1 \times 10^{-3}$ Па/(рА К), в [12] $k = 1.06 \times 10^{-9}$ атм/(В К). Основное отличие расчета $K_p^\circ(T)(1)$ в этой работе состоит в использовании k , найденного по расшифрованным ионным токам из CoF_3 и его давлению насыщенного пара из этой работы при каждой конкретной температуре измерения

$$k = \sigma(\text{CoF}_3)P^\circ(\text{CoF}_3)/\Sigma I_i(\text{CoF}_3)T,$$

где: σ и ΣI_i – сечение ионизации и суммарный ионный ток соответствующей молекулы. Среднее значение $k = (2.05 \pm 1.08) \times 10^{-8}$ атм/(В К). Принималось, что активность CoF_3 в ходе опыта была постоянной и равной единице. Об этом свидетельствует постоянство k при изменении температуры. Окончательно

$$K_p^\circ(T)(1) = \Sigma I_i(\text{CoF}_4) \times \quad (2)$$

$$\times (kT\sigma(\text{F}_2)/(\Sigma I_i(\text{F}_2)^{1/2}/\sigma(\text{CoF}_4)P_T^\circ(\text{CoF}_3)).$$

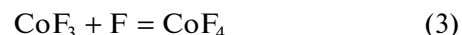
При расчете $\Sigma I_i(\text{F}_2)$ использован масс-спектр $\text{F}_2 - \text{F}_2^+ : \text{F}^+ = 1 : 0.1$ [11]. Из зависимости $\lg K_p^\circ(T)(1) = (-5.726 \pm 2.1) + (4600 \pm 1437)/T$ в интервале температур 649–724 К (исключены две точки при 731 и 724 К) получаем $\Delta_r H^\circ(686 \text{ К})(1) = -88 \pm 28$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ(0 \text{ К})(1) = -89 \pm 28$ кДж/моль и $\Delta_r S^\circ(686 \text{ К})(1) = -110 \pm 40$ Дж/(моль К). Эти же данные, обработанные по III закону, дают $\Delta_r H^\circ(0 \text{ К})(1) = -70.9 \pm 1.2$ кДж/моль (в [12] -76.3 ± 4.3 кДж/моль) и $\Delta_r S^\circ(686 \text{ К})(1) = -86$ Дж/(моль К).

В работе [13] приведены масс-спектры газообразных продуктов фторирования кристаллического CoF_2 (табл. 4), а в [14] – их парциальные давления. Фторирование проводилось регулируемым напуском в эффузионную камеру фтора, нагретого до ~ 1000 К. Подробно методика описана в

[10]. Расшифровка суммарных масс-спектров проводилась по выбранным выше масс-спектрам индивидуальных веществ. Константы равновесия реакции (1) и давление CoF_3 (P) определялись с использованием коэффициента чувствительности, таким же как в [14] – 4.47×10^{-7} атм/(В К).

Суммарный ионный ток из CoF_3 рассчитывался по расшифрованному току CoF_2^+ из молекулы CoF_3 . Точность расшифровки невелика, так как при всех температурах давление CoF_4 превышало давление CoF_3 . Отношение рассчитанного таким образом давления CoF_3 к давлению насыщенного пара из этой работы должно быть равно активности CoF_3 , но при низких температурах явно абсурдно и только начиная с 665 К и выше, имеет физический смысл и, в пределах разброса, не противоречит предположению $a(\text{CoF}_3) = 1$ (см. начало этого раздела о масс-спектре CoF_4).

Константы равновесия реакции:



рассчитывались по формуле

$$K_p^\circ(T)(3) = \Sigma I_i(\text{CoF}_4)\sigma(\text{F})/(I(\text{F})\sigma(\text{CoF}_4)P_T^\circ(\text{CoF}_3),$$

где ионный ток $I(\text{F})$ – величина $I(\text{F}^+)$ из табл. 4 с вычетом вклада F^+ из F_2 .

При температурах 561–665 К (из табл. 4 исключены точки: одна при 561 и 610 К) устанавливается равновесие (3). По III закону термодинамики $\Delta_r H^\circ(0 \text{ К})(3) = -147.2 \pm 1$ кДж/моль; $\Delta_r S^\circ(610 \text{ К})(3) = -151$ Дж/(моль К). Обработка температурной зависимости $\lg K_p^\circ(T)(3) = (8885 \pm 353)/T - (9.289 \pm 0.594)$ по II закону дает $\Delta_r H^\circ(610 \text{ К})(3) = -170 \pm 7$; $\Delta_r H^\circ(0 \text{ К})(3) = -164$ кДж/моль; $\Delta_r S^\circ(610 \text{ К})(3) = -178 \pm 11$ Дж/(моль К).

Расчет $K_p^\circ(T)(1)$ проводился так же, как и выше. Для интервала 665–699 К по III закону средняя арифметическая величина $\Delta_r H^\circ(0 \text{ К})(1) = -71.4 \pm 5.7$ кДж/моль.

Рекомендованная в этой работе $\Delta_r H^\circ(\text{CoF}_3, \text{ г}, 0 \text{ К}) = -568.9 \pm 8$ кДж/моль и средневзвешенное значение $\Delta_r H^\circ(0 \text{ К})(1) = -71.1 \pm 1.4$ кДж/моль (табл. 3, 4) дают $\Delta_r H^\circ(\text{CoF}_4, \text{ г}, 0 \text{ К}) = -640.0 \pm 12$ кДж/моль, а с $\Delta_r H^\circ(0 \text{ К})(3) = -638.8 \pm 12$ кДж/моль. Окончательно принята среднеарифметическая величина $\Delta_r H^\circ(\text{CoF}_4, \text{ г}, 0 \text{ К}) = -639.4 \pm 12$ кДж/моль.

Отрицательный ион трифторида кобальта

Энтальпия образования CoF_3^- получена комбинацией энтальпий реакций:



Таблица 4. Масс спектры газовой фазы систем, исходный состав конденсированной фазы, расчетные давления $P(\text{CoF}_3) \times 10^7$ (атм) и активность $a(\text{CoF}_3)$, константы равновесий и энтальпии реакций (кДж/моль)*

T, K	Ионные токи, В [13]					$K_p^\circ(T)$ (3)	$-\Delta_r H^\circ(0)$ (3)	$K_p^\circ(T)$ (1)	$-\Delta_r H^\circ(0)$ (1)	P	a
	F ₂ ⁺	F ⁺	CoF ₄ ⁺	CoF ₃ ⁺	CoF ₂ ⁺						
Pt (кр.), CoF ₂ (кр.) + F ₂ , F											
562	3	2	0.003	0.006	0.008	2.72×10^6	147.3	10400	91.2	2.63	835
561	2	1	0.003	0.005	0.006	6.27×10^6	150.9	13800	92.4	1.57	542
561	2	1	0.002	0.004	0.005	4.18×10^6	149.0	10500	90.5	1.57	542
562	2	1	0.002	0.003	0.004	3.85×10^6	148.9	9670	90.2	1.05	334
595	2	1	0.002	0.004	0.004	3.06×10^5	145.4	788	83.2	1.11	28
596	3	1	0.003	0.006	0.007	4.87×10^5	148.0	899	84.0	2.23	52
596	3	1	0.003	0.007	0.007	4.87×10^5	148.0	899	84.0	2.23	52
CoF ₂ (кр.) + F ₂ , F											
610	15	12	0.017	0.037	0.042	6.88×10^4	141.6	861	85.8	14.3	125
615	10	7	0.026	0.046	0.052	1.31×10^5	146.1	1150	88.0	15.0	93
615	5	4	0.015	0.024	0.028	1.30×10^5	146.0	940	86.9	7.48	47
665	8	1	0.002	0.004	0.005	1.34×10^4	145.8	4.57	64.6	1.87	0.52
665	3	2	0.004	0.007	0.008	3150	137.8	14.9	71.2	2.49	0.69
666	7	6	0.01	0.02	0.024	2390	136.4	23.1	73.7	8.72	2.3
666	6	6	0.017	0.017	0.02	3980	139.3	42.4	77.1	1.87	0.49
699	7	5	0.017	0.017	0.023	828	137.3	6.65	70.2	3.92	0.17

* Используемые в дальнейшем результаты выделены жирным шрифтом.



Результаты исследований реакции, аналогичной (4), с участием иона AlF_4^- не рассматривались, так как активность AlF_3 , определенная по отношению измеряемых ионных токов AlF_4^- и Al_2F_7^- , ненадежна из-за предельно малой величины последнего. Энтальпия образования ScF_4^- представляется менее надежной, чем, NiF_3^- , определенной по энтальпии реакции:



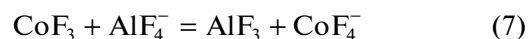
Для реакций (4), (5) активности ди- и трифторидов в конденсированной фазе приняты равными единице, так как их кристаллические структуры радикально различаются и трудно предположить заметную взаимную растворимость. Поэтому константы равновесия реакций (4), (5) численно равны отношению соответствующих давлений ионов, взятых из [15]. Выборочные значения измерений для реакций (4), (5) представлены в табл. 5, а средние арифметические $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K})(4) = -34.224 \pm 1.3$ и $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K})(5) = -67.013 \pm 0.7$ кДж/моль.

Пересчитанные с принятыми в этой работе термодинамическими функциями NiF_3^- два значения $\lg K_p^\circ(T)(6)$: 5.112 и 5.127 при 1110 K [15] приводят к

$\Delta_r H^\circ(0 \text{ K})(6) = -17.915 \pm 2.0$ кДж/моль. В результате $\Delta_r H^\circ(\text{CoF}_3^-, 0 \text{ K}) = -972.4 \pm 10$ кДж/моль, а энергия сродства к электрону $EA(\text{CoF}_3) = 4.18$ эВ.

Отрицательный ион тетрафторида кобальта

Константа ионно-молекулярной реакции:



определена в [16] (табл. 6) эффузионным методом с масс-спектрометрическим измерением давле-

Таблица 5. Константы равновесия и энтальпии (кДж/моль) реакций (4) (шесть измерений) и (5) (13 измерений) [15]

T, K	$\lg K_p^\circ(T)$	$-\Delta_r H^\circ(0 \text{ K})$
(4)		
1051	1.633	35.9
1054	1.587	35.2
1075	1.530	35.3
(5)		
1118	2.545	67.5
1125	2.479	66.6
1130	2.463	66.7

Таблица 6. Константы равновесия [16] и энтальпия реакции (7) (пять измерений), кДж/моль

T, K	$-\ln P(\text{CoF}_4^-)/P(\text{AlF}_4^-)$	$-\ln P(\text{AlF}_3)/P(\text{CoF}_3)$	$-\ln K_p^\circ(T)(7)$	$\Delta_r H^\circ(0 K)(7)$
877	3.590	2.063	5.653	73.8
880	3.382	1.734	5.116	70.1
916	3.502	1.223	4.725	70.1

ний молекул и ионов. Пересчет этих данных по III закону с принятыми в этой работе термодинамическими функциями CoF_4^- дает $\Delta_r H^\circ(0 K)(7) = 71.9 \pm 3$ кДж/моль (табл. 6), $\Delta_r H^\circ(\text{CoF}_4^-, \text{г}, 0 K) = -1228.0 \pm 17$ кДж/моль и $E_A(\text{CoF}_4) = 6.10$ эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Высокая летучесть солей Co(III) , в том числе и трифторида кобальта, не удивительна. Так, $\text{Co(NO}_3)_3$ заметно испаряется уже при 243 K [17]. Уточнение энтальпии сублимации CoF_3 возможно с появлением экспериментальных данных о его теплоемкости, необходимых для расчета термодинамических функций.

В [10] предложен двухстадийный процесс фторирования CoF_2 без накопления в конденсированной фазе CoF_3 в заметных количествах. Однако это вовсе не означает, что его активность была меньше единицы. Вероятно, поверхность CoF_2 была закрыта тонкой пленкой трифторида с единичной активностью. Толщина пленки определяется скоростью диффузии фтора в глубину кристаллов, малой, относительно скоростей фторирования дифторида и испарения тетрафторида.

Прежде всего, обращает на себя внимание резкое изменение энтальпий реакций (1), (3) при переходе через температуру 665 K (табл. 3). Ограниченный экспериментальный материал не позволяет сделать определенный вывод о причинах этого скачка, но можно предположить изменение механизма фторирования CoF_2 (кр.) до CoF_4 . Иными словами при $T \geq 665$ K устанавливается равновесие реакции (1), а при $T \leq 665$ K – (3).

При $T \geq 665$ K $\Delta_r H^\circ(0 K)(1) = -71.4 \pm 4.6$ кДж/моль хорошо согласуется с величиной из [11, 12] (см. выше), где экспериментальные данные получены при другом качественном составе конденсированной фазы начиная именно с такой температуры (табл. 3). Это служит хорошим подтверждением достижения равновесия реакции (1). Следует отметить, что присутствие в конденсированной фазе металлической платины, а в газовой – фторидов платины радикально не влияет на установление равновесий реакций (1, 3), определяемых напуском атомарного фтора (табл. 4).

В отличие от неразлагающегося ниже 218 K кристаллического тетрафторида никеля [18],

CoF_4 (кр.) синтезирован не был, не делались даже попытки. Оценка его термодинамической стабильности, сделанная в [12] из равенства разностей энтальпий сублимации пар $\text{MnF}_3\text{--MnF}_4$ и $\text{CoF}_3\text{--CoF}_4$ 85 кДж/моль [12] представляется малообоснованной и неточной. В [19] эта разность равна 139.6 кДж/моль и, в сочетании с данными настоящей работы, приводит для реакции 2CoF_4 (кр.) = 2CoF_3 (кр.) + F_2 к $\Delta_r H^\circ(0 K) = -18.0$ кДж/моль, $\Delta_r \Phi^\circ(298 K) = 145.850$ ($\Phi^\circ(298 K)$ фторидов кобальта такая же, как для фторидов марганца [1] и $K_p^\circ(298 K) = 2.9 \times 10^4$). Это означает, что в системе CoF_4 (кр.)– CoF_3 (кр.) с единичными активностями равновесное давление фтора равно 2.9×10^4 атм. Погрешность этой величины может достигать нескольких порядков, поэтому возможно меньшее ее значение даст некоторый шанс на получение кристаллического CoF_4 при температурах близких к комнатной.

Методика синтеза, подобная использованной в [18], может привести к получению даже метастабильного кристаллического тетрафторида кобальта, разложение которого кинетически заторможено при температуре ~ 189 K.

Таким образом, рассчитанные в этой работе термодинамические функции CoF_4 и CoF_4^- , энтальпия образования CoF_3^- , энтальпия сублимации CoF_3 , а также энтальпии присоединения к этой молекуле фтора и фтор-аниона представляются вполне надежными, могут быть использованы в технических расчетах и включены в справочные издания. К величинам рекомендованных энтальпий образования остальных молекул и ионов фторидов кобальта следует относиться с осторожностью из-за входящей в них величины $\Delta_r H^\circ(\text{CoF}_3, \text{кр.}, 0 K)$, которая определена только в одной работе [1] и может иметь значительную систематическую погрешность.

ДОПОЛНЕНИЯ

Погрешности воспроизводимости экспериментальных энтальпий реакций – 95%-ный доверительный интервал воспроизводимости. Погрешности рекомендованных величин энтальпий образования веществ включают погрешности: воспроизводимости измерений, термодинамиче-

ских функций определяемого участника реакции и энтальпий образования остальных.

Используемые в дальнейшем значения термодинамических функций CoF_3^- приняты такими же, как и CoF_3 [1] с заменой статистического веса основного состояния p_x на 4, NiF_3^- – как NiF_3 [1] с заменой p_x на 5, ScF_3 (кр.) из [20], ScF_4^- из [21].

Надежность оценки стандартных энтропий CoF_3 и CoF_3 (кр.) в [1] видна из сравнения $\Delta_s S_{770}^\circ(\text{CoF}_3) = 183.7 \pm 3.8$ (II закон) [5] и $192.0 \pm \pm 11.7$ [1] Дж/(моль К). Исходя из этого, погрешность $\Delta_s S_{770}^\circ$ и $\Delta_s \Phi_{770}^\circ$ трифторида кобальта принята равной 8 Дж/(моль К).

При расчете энтальпии образования CoF_3^- погрешности величин, характеризующие соединения скандия и никеля будут, практически, исключены, крайне незначительно скажутся только погрешности термодинамических функций. Основной вклад вносит погрешность $\Phi^\circ(T)(\text{CoF}_3^-)$.

Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(\text{AlF}_4^-, 0 \text{ K}) = -1937.2 \pm 10$ кДж/моль принята такой же, как в [22].

Авторы приносят благодарность ведущему научному сотруднику кафедры физической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, д.х.н. О.В. Дорофеевой за предоставление возможности использовать для расчетов программу Gaussian 09 [23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Mn. Ст. V. Sc и их соединения (<http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/>).
2. Rau J.V., Cesaro S.N., Chilingarov N.S., Balducci G. // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. P. 5695.
3. Никулин В.В., Попов А.И., Зайцева И.Г. и др. // *Журн. неорган. химии.* 1984. Т. 29. № 1. С. 38.
4. Balducci G., Brunetti B., Piacente V. // *J. of alloys and compounds.* 1997. V. 260. P. 56.
5. Рау Д.В., Чилингаров Н.С., Сидоров Л.Н., Спиридонов Ф.М. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1998. Т. 39. № 3. С. 153.
6. Rau J.V., Chilingarov N.S., Sidorov L.N. // *Rapid communications in mass spectrometry.* 1997. V. 11. P. 1997.
7. Popovich A., Lesar A., Rau J.V., Bencze L. // *Rapid communications in mass spectrometry.* 2001. V. 15. P. 749.
8. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978–82.
9. Коробов М.В., Савинова Л.Н., Сидоров Л.Н., Олейникова М.В. // *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 303. № 3. С. 1176.
10. Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Рау Д.В., Сидоров Л.Н. // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 10. С. 2612.
11. Савинова Л.Н. Определение термодинамических характеристик газообразных фторидов с низкой энтальпией присоединения фтора. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. 1990. 147 с.
12. Korobov M.V., Savinova L.N., Sidorov L.N. // *J. Chem. Thermodynamics.* 1993. V. 25. P. 1161.
13. Рау Д.В. Масс-спектральное исследование реакций атомарного фтора с фторидами кобальта и железа. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. 1990. 147 с.
14. Chilingarov N.S., Rau J.V., Nikitin A.V., Sidorov L.N. Heterogeneous Fluorination of $\text{CoF}_2(\text{s})$ and $\text{CoF}_2(\text{s})-\text{Pt}(\text{met})$ Mixture by Atomic Fluorine with CoF_4 and PtF_6 Formation / in *Proceedings of the Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry.* eds. P.Y. Hou, M.J. McNallan, R. Oltra, E.J. Opila, D.A. Shores. The Electrochemical Society, Inc. 10 South Main St. Pennington. New Jersey 08534-2896. USA. 1998. P. 570.
15. Иголкина Н.А. Отрицательные ионы в парах фторидов металлов первого переходного ряда. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983. 133 с.
16. Сидоров Л.Н., Никулин В.В., Чилингаров Н.С., Коробов М.В. // *Журн. физ. химии.* 1987. Т. 61. № 4. С. 1078.
17. Знаменков К.О. Новые нитратные комплексы металлов: синтез, кристаллическое строение и свойства в газовой фазе. Автореф. дис. канд. хим. наук. М.: МГУ, 2004. 23 с.
18. Žemva V., Lutar K., Chacon L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 10025.
19. Никитин М.И., Раков Э.Г., Цирельников В.И., Хаустов С.В. // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т. 42. № 8. С. 1354.
20. Аристова Н.М., Белов Г.В. // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 3. С. 473.
21. Иголкина Н.А., Рудный Е.Б., Болталино О.В. Термодинамические функции некоторых отрицательных ионов и нейтральных фторидов переходных металлов первой переходной группы. Деп. ВИНТИ № 3271-82. М., 1982.
22. Никитин М.И., Збежнева С.Г. // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 2. С. 556.
23. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09. Revision A.02; Gaussian Inc.: Wallingford CT.* 2009.