

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.332,544.032.4

ТЕРМОХИМИЯ ТРИФТОРИДА НИКЕЛЯ

© 2019 г. М. И. Никитин^{1, *}, А. С. Алиханян^{1, *}¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: nikmi46@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2018 г.

После доработки 04.09.2018 г.

Принята к публикации 09.10.2018 г.

Проанализированы литературные данные о термическом поведении кристаллических фторидов никеля NiF₃ и Ni₂F₅ в высших степенях окисления. Рассчитаны их энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{Ni}[\text{NiF}_6](\text{к}), 0 \text{ К}) = -1370.5 \pm 8$ и $\Delta_f H^\circ(\text{NiF}_3(\text{к}), 0 \text{ К}) = -699.8 \pm 3$ кДж/моль. Определено парциальное давление насыщенного пара систем NiF₃–Ni₂F₅ и Ni₂F₅–NiF₂ в широком интервале температур. Показана техническая невозможность создания измеримых давлений NiF₃. Проведено сравнение со сходными соединениями 3d-элементов и с трифторидами рутения и платины. Предложено использовать Ni₂F₅(к) как аккумулятор фтора.

Ключевые слова: фториды d-элементов в высших степенях окисления, энтальпии образования соединений, состав газовой фазы фторидных систем

DOI: 10.1134/S0044457X19050131

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические фториды никеля NiF₄, Ni₂F₆ [1–5] и Ni₂F₅ [6] в высших степенях окисления синтезированы и охарактеризованы как индивидуальные вещества сравнительно недавно. Среди них особый интерес представляют Ni₂F₅(к) и NiF₃(к), образующиеся, по данным [7, 8], на никелевом аноде при электрохимическом фторировании веществ и, по данным [9], на поверхности никеля при фторировании атомарным и молекулярным фтором.

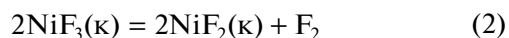
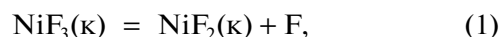
Термодинамические характеристики фторидов никеля в высших степенях окисления ранее не определяли. Только в работе [10] методом калориметрии растворения в калориметре с изотермической оболочкой была определена энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(\text{NiF}_3(\text{к}), 298 \text{ К}) = -816 \pm 6$ кДж/моль и детально рассмотрена ее надежность. Вместо NiF₃(к) правильнее писать Ni[NiF₆](к), так как эта молекула содержит никель в степенях окисления +II и +IV [11]. Численные характеристики с разными обозначениями связаны соотношениями типа $\Delta_f H^\circ(\text{Ni}[\text{NiF}_6](\text{к}), T, \text{ К}) = \Delta_f H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_6(\text{к}), T, \text{ К}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{NiF}_3(\text{к}), T, \text{ К})$.

Проведенные ниже расчеты выполнены по III закону термодинамики. Термодинамические функции и энтальпии образования участников реакций взяты из [12, 13]. Энтропийные вклады Co и Ni при 298 К по Латимеру одинаковы, поэто-

му термодинамические функции для NiF₃(к) приняты такими же, как для CoF₃(к). Приведенный термодинамический потенциал Ni₂F₅(к) равен сумме $\Phi^\circ(\text{NiF}_3(\text{к}), T, \text{ К})$ и $\Phi^\circ(\text{NiF}_2(\text{к}), T, \text{ К})$.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Расчеты констант равновесия реакций по данным [10]



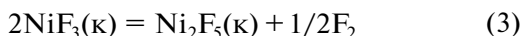
показывают, что кристаллический трифторид никеля термически весьма устойчив. Из табл. 1 видно, что заметное его разложение с выделением атомарного фтора происходит при температурах выше 1000–1100 К.

Однако даже визуальные наблюдения показывают, что NiF₃(к) черного цвета начинает медленно терять фтор уже при 312 К и довольно быстро разлагается при 395 К [6], превращаясь в красно-коричневый Ni₂F₅(к). По данным [14], NiF₃(к) разлагается при 353 К до дифторида. Как видно, данные авторов о температурах разложения NiF₃(к) разнятся. Это противоречие может быть разрешено при детальном рассмотрении экспериментальных данных и измерений, описанных в [6].

Таблица 1. Парциальное давление насыщенного пара $\text{NiF}_3(\text{к})$, атм

T, K	$P(\text{F})$	$P(\text{F}_2)$	$P^\circ(\text{NiF}_2)$
400	1.2×10^{-24}	7.4×10^{-34}	3.0×10^{-23}
700	1.9×10^{-11}	1.7×10^{-16}	4.1×10^{-14}
1100	4.0×10^{-5}	2.8×10^{-8}	6.7×10^{-6}

Авторы [6] разлагали 5.53 ммоль $\text{NiF}_3(\text{к})$ в камере объемом 5–6 мл при 395 К по реакции:



с образованием 2.73 ммоль $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к})$. По мере накопления фтора в камере его несколько раз откачивали. Если бы его не удаляли, давление F_2 достигло бы 8 атм. Эта величина дает верхний предел $K^\circ(3, 395 \text{ K}) = 2.8$. Следует отметить, что реактор выдерживает давление по меньшей мере 12.5 атм [6]. Очевидно, откачку проводили из-за замедления разложения $\text{NiF}_3(\text{к})$ вплоть до его прекращения. Причина этого – установление равновесия реакции (3) при давлении фтора, существенно меньшем 8 атм. В то же время последнее откачивание, до которого накопления фтора не происходило, указывало на окончание разложения – ($a(\text{NiF}_3) < 1$) и переход системы от состава конденсированной фазы $\text{NiF}_3\text{–Ni}_2\text{F}_5$ к составу $\text{Ni}_2\text{F}_5\text{–NiF}_2$ с единичными активностями компонентов. Принимая $P(\text{F}_2) = 0.1$ атм (80 откачек), получим нижний предел $K^\circ(3, 395 \text{ K}) = 0.32$. Таким образом, энтальпия реакции (2) попадает в интервал $26.1 \text{ кДж/моль} \leq \Delta_r H^\circ(3, 0 \text{ K}) \leq 33.3 \text{ кДж/моль}$. Реальное число откачиваний, определяемое в [6] словом “несколько”, вероятнее всего близко к 9 (среднему квадратичному из числа откачек). То есть равновесное давление $P(\text{F}_2) = 8/9 \approx 0.9$ атм, $K^\circ(3, 395 \text{ K}) = 0.95$ и

$$\Delta_r H^\circ(3, 0 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_5, (\text{к}), 0 \text{ K}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NiF}_3, (\text{к}), 0 \text{ K}) = 29.7 \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

В работе [6] было рассмотрено также взаимодействие кристаллических NiF_3 и XeF_2 :



Исходную смесь $\text{NiF}_3(\text{к})$ с избытком $\text{XeF}_2(\text{к})$ выдерживали несколько дней при 293 К. Образование $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к})$ устанавливали визуально и методом РФА. Наличие фторида ксенона в конденсированной фазе определяли методом ИК-спектроскопии при исследовании газообразных продуктов реакции во время их откачки при комнатной температуре.

Используя выражение (4), можно количественно охарактеризовать достижение равновесия реакцией (5): $\Delta_r \Phi^\circ(0 \text{ K}, (5)) = 0.345 \text{ Дж/моль К}$; $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}, (5)) = -44.368 \text{ кДж/моль}$; $K_p^\circ(293 \text{ K},$

(5)) = 8.45×10^7 ; активность $a(\text{NiF}_3)$ равна 0.010, а остальных веществ – 1.

Отсутствие фазы $\text{NiF}_3(\text{к})$ позволяет предположить наличие $\text{NiF}_2(\text{к})$ с $a \leq 1$ и допустить существование равновесия реакции:

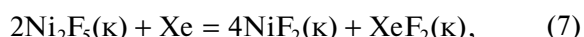


для которой: $K_p^\circ(293 \text{ K}, (6)) \leq 1$; $\Delta_r \Phi^\circ(0 \text{ K}, (6)) = 0.345 \text{ Дж/моль К}$; $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}, (6)) \geq 0.10 \text{ кДж/моль}$. Отсюда $\Delta_r H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_5, (\text{к}), 0 \text{ K}) \leq -1362.543 \text{ кДж/моль}$.

Использование в [6] более сильного восстановителя – газообразного ксенона – приводило к образованию $\text{XeF}_2(\text{к})$:



и продукта более глубокого восстановления $\text{NiF}_3(\text{к})\text{–NiF}_2(\text{к})$:



причем $a(\text{Ni}_2\text{F}_5) \leq a(\text{NiF}_2) = 1$.

Завершение восстановления $\text{NiF}_3(\text{к})$ фиксировали визуально по изменению цвета в течение 24 ч. Начальное давление Xe (2.79 ммоль) было равно 12.3 атм. Равновесное давление Xe может быть меньше 10 атм; $K_p^\circ(293 \text{ K}, (7)) \geq 0.1$; $\Delta_r \Phi^\circ(0 \text{ K}, (7)) = -109.764 \text{ Дж/моль К}$; $\Delta_r H^\circ(0, (7)) \leq -26.6 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_5, (\text{к}), 0 \text{ K}) \geq -1378.498 \text{ кДж/моль}$.

Полученные в настоящей работе данные приведены в табл. 2. В качестве рекомендованных значений энтальпий образования приняты средние арифметические величин интервалов $\Delta_r H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_5, (\text{к}), 0 \text{ K}) = -1370.5 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_r H^\circ(\text{NiF}_3, (\text{к}), 0 \text{ K}) = -699.8 \pm 3 \text{ кДж/моль}$, погрешности определяются границами этих интервалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанная по представленным данным разность $-\Delta_r H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_5, (\text{к}), 0 \text{ K}) - \Delta_r H^\circ(\text{NiF}_3, (\text{к}), 0 \text{ K}) = -670.7 \text{ кДж/моль}$ – не противоречит приведенному ниже значению.

Самая надежная оценка разности энтальпий образования $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к})$ и $\text{NiF}_3(\text{к})$ следует из допущения, что система $\text{NiF}_2\text{–NiF}_3$ является идеальным твердым раствором. Для мольного состава 1 : 1 активность компонентов равна 0.5. Для реакции



$K_p^\circ(298 \text{ K}, (8)) \geq 4$; $\Delta_r \Phi^\circ(298 \text{ K}, (8)) \approx 0 \text{ Дж/моль К}$; $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}, (8)) \leq -3.4 \text{ кДж/моль}$.

$\Delta_r H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_5, (\text{к}), 0 \text{ K}) - \Delta_r H^\circ(\text{NiF}_3, (\text{к}), 0 \text{ K}) \leq -658.6 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 2. Энтальпии реакций образования соединений (кДж/моль), в скобках – величины, рассчитанные с использованием принятой $\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$ (3)

Реакция	Условия	$\Delta_f H^\circ(0)$	$\Delta_f H^\circ(\text{NiF}_{3(\text{к})}, 0\text{ K})$	$\Delta_f H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_{5(\text{к})}, 0\text{ K})$
(3)	$P(\text{F}_2) \leq 8$ атм	≥ 26.1		
(3)	$P(\text{F}_2) \geq 0.1$ атм	≤ 33.3		
(3)	Принято $P(\text{F}_2) = 0.9$ атм	29.7		
(6)	$a(\text{NiF}_2) \leq 1$	≥ 0.10	(≤ -696.972)	≤ -1362.543
(7)	$a(\text{NiF}_2) = 1$	≤ -26.6	(≥ -702.549)	≥ -1378.498

Большое расхождение величин энтальпий образования $\text{NiF}_3(\text{к})$, взятых из [10] и настоящей работы, может быть связано с взаимодействием исследуемого препарата с влагой при проведении процедур перед растворением.

Используя рекомендованное в [12] значение (без учета других, в том числе и более новых данных о трифторидах железа и кобальта [15, 16]) $\Delta_f H^\circ(\text{NiF}_3, (\text{к}), 0\text{ K}) = -456.214$ кДж/моль, получим $\Delta_f H^\circ(\text{NiF}_3, (\text{к}), 0\text{ K}) = 243.6$ и $D_0^\circ(\text{NiF}_2\text{—F}) = 185$ кДж/моль. Такие же характеристики ближайшего аналога – трифторида платины $\text{Pt}[\text{PtF}_6]$ – могут быть рассчитаны по данным [17]: 214.2 и 282.8 кДж/моль соответственно. Таким образом, значения, приведенные в [13], представляются вполне реальными, хотя термическая устойчивость $\text{NiF}_3(\text{к})$ может быть и заметно меньше.

В табл. 3 проиллюстрировано термическое поведение высших фторидов никеля и возможность получения измеримых концентраций молекул $\text{NiF}_3(\text{к})$ в газовой фазе в условиях эффузионного эксперимента с масс-спектрометрическим анализом состава пара.

Парциальное давление в системе $\text{NiF}_3\text{—Ni}_2\text{F}_5$ для NiF_3 рассчитано с использованием приведенной энтальпии сублимации; для F и F_2 – с использованием определенной в этой работе разности (4). Для системы $\text{Ni}_2\text{F}_5\text{—NiF}_2$ использовали рассчитанную нами энтальпию образования $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к})$. Активность соединений в конденсированной фазе обеих систем принимали равной единице.

Измерение давления насыщенного пара NiF_3 в настоящее время технически невозможно, поэтому такие данные в табл. 3 отсутствуют; более того, энергия диссоциации $D_0^\circ(\text{NiF}_2\text{—F})$ [13] представляется завышенной. Кристаллический трифторид никеля скорее похож на трифторид меди [18, 19], газообразный NiF_3 – на необнаруженные CuF_3 и ZnF_3 , а не на известные трифториды металлов VIII группы.

Сведения о термической устойчивости $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к})$ крайне ограничены: в [6] сказано только, что это наиболее устойчивый из высших фторидов никеля; в [14] хотя и отмечено разложение $\text{NiF}_3(\text{к})$ до $\text{NiF}_2(\text{к})$ (см. выше), не ясно, образовывался ли $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к})$ как промежуточный продукт. Приведенное в табл. 3 давление F_2 при 400 K отвечает количеству ~ 0.5 ммоль F_2 , удаленного в течение 24 ч с поверхности рассыпанного в лодочке препарата ~ 2 см², или 1 ммоль разложившегося $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к})$. Именно такие навески веществ исследовали в [6]. При этом для устранения диффузионного ограничения отвода пара от поверхности разложение должно проводиться в высоком вакууме или в потоке инертного газа достаточно большой плотности.

Быстрое разложение $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к})$ при атмосферном давлении возможно при ~ 800 K и выше. Поэтому это соединение может применяться как внут-

Таблица 3. Состав и давление пара (атм) систем $\text{NiF}_3\text{—NiF}_2$

T, K	P(F)	P(F ₂)	P(NiF ₃)	P°(NiF ₂)
NiF₃—Ni₂F₅				
300	7.2×10^{-13}	0.00235	2.6×10^{-32}	
400	4.7×10^{-8}	1.14	1.1×10^{-21}	
500	3.4×10^{-5}	37.6	2.2×10^{-15}	
Ni₂F₅—NiF₂				
300	3.7×10^{-18}	3.4×10^{-14}		
400	5.0×10^{-12}	8.5×10^{-9}		
500	2.2×10^{-8}	1.2×10^{-6}		
600	5.9×10^{-6}	0.0013		
700	3.1×10^{-4}	0.036		
800	0.0059	0.40		2.8×10^{-11}
900	0.058	2.6		4.5×10^{-9}
1000	0.36	11		2.5×10^{-7}
1100	1.6	36		6.7×10^{-6}

Таблица 4. Парциальное давление фтора в системах фторидов некоторых металлов при 500 К, атм

Параметр	MnF ₂ –MnF ₃	FeF ₂ –FeF ₃	CoF ₂ –CoF ₃	TbF ₃ –TbF ₄	NiF ₂ –NiF ₃
<i>P</i> (F)	6.0×10^{-22}	5.2×10^{-31}	1.4×10^{-21}	1.1×10^{-10}	2.2×10^{-8}
<i>P</i> (F ₂)	6.3×10^{-33}	9.2×10^{-51}	3.7×10^{-32}	3.0×10^{-10}	1.2×10^{-6}

ренный источник фтора до температуры ~550 К, при которой давление молекулярного фтора не превышает верхнего предела $\sim 10^{-6}$ – 10^{-4} атм для эффузионных камер, обычно используемых в высокотемпературной масс-спектрометрии.

Для сравнения в табл. 4 приведены аналогичные данные по другим соединениям [16, 20].

Видно, что при 500 К Ni₂F₅ превосходит по эффективности фторирования даже TbF₄(к).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный набор энтальпий образования фторидов никеля в высших степенях окисления хорошо описывает их экспериментально наблюдавшееся термическое поведение и может быть включен в справочные базы данных. Представляется целесообразным использовать Ni₂F₅(к) как эффективный фторирующий агент для препаративных синтезов и как аккумулятор фтора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nag K., Chakravorty A. // *Coord. Chem. Rev.* 1980. V. 33. № 2. P. 87. doi 10.1016/S0010-8545(00)80405-1
2. Žemva B., Lutar K., Jesih A. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989. № 6. P. 346. doi 10.1039/C39890000346
3. Žemva B., Lutar K., Chacón L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 40. P. 10025. doi 10.1021/ja00145a013
4. Higelin A., Riedel S. *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds.* Elsevier, 2017. P. 561. doi 10.1016/B978-0-12-803740-9.00019-6
5. Court T.L., Dove M.F.A. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973. № 19. P. 1995. doi 10.1039/DT9730001995
6. Tramšek M., Žemva B. // *Acta Chim. Slov.* 2002. V. 49. P. 209.
7. Gramstead T., Haszeldine R.N. // *J. Chem. Soc.* 1956. P. 173. doi 10.1039/JR9560000173
8. Simons J.H. // *J. Electrochem. Soc.* 1949. V. 95. P. 47.
9. Chilingarov N.S., Rau J.V., Nikitin A.V., Sidorov L.N. *Proceedings of the Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry.* New Jersey, 1998. P. 570.
10. Соловьев С.Н., Корунов А.А., Зубков К.Г., Фирер А.А. // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86. № 3. С. 590.
11. Shen C., Chacón L.C., Rosov N. et al. // *Acad. Sci. Paris.* 1999. V. 2. № 11–13. P. 557.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Мп. Cr. V. Sc и их соединения. <http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>.
13. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. // *Термодинамические свойства индивидуальных веществ.* Справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978–1982.
14. Vasiliev A.A., Bezmelnitsyn V.N., Sinianski V.F., Chaivanov B.B. // *J. Fluor. Chem.* 1999. V. 95. № 1–2. P. 153. doi 10.1016/S0022-1139(99)00015-9
15. Осина Е.Л., Чилингаров Н.С., Осин С.Б. и др. // *Журн. физ. химии.* 2019. № 3. в печати.
16. Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С. // *Журн. неорганической химии.* 2019. № 3. С. 302. doi 10.1134/S0044457X19030139 [Nikitin M.I., Chilingarov N.S., Alikhanyan A.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. T. 64. № 3. P. 377. doi 10.1134/S0036023619030136]
17. Никитин М.И., Збежнева С.Г. // *Теплофизика высоких температур.* 2012. Т. 50. № 2. С. 204.
18. Nakajima T., Zemva B., Tressaud A. // *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications.* Elsevier, 2000. P. 108.
19. Zemva B. // *Advanced Inorganic Fluorides.* Lausanne: Elsevier, 2000. P. 79.
20. Никулин В.В., Горяченков С.А., Коробов М.В. и др. // *Журн. неорганической химии.* 1985. Т. 30. № 10. С. 2530.