

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546;669.232

ТЕРМОХИМИЯ ФТОРИДОВ ИРИДИЯ

© 2022 г. М. И. Никитин^а, А. С. Алиханян^а, *

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Проанализированы экспериментальные данные по совместному фторированию металлических иридия и платины молекулярным фтором в интервале температур 654–880 К. Количественно рассмотрены причины снижения термодинамической активности металлов и возможность образования новых фаз на их поверхности. Определены $\Delta_f H^\circ(0)$, кДж/моль реакций: $\text{Ir}(\kappa) + \text{PtF}_4(\text{r}) = \text{IrF}_4(\text{r}) + \text{Pt}(\kappa) - 23.0 \pm 4.5$; $\text{Ir}(\kappa) + 2\text{IrF}_6(\text{r}) = 3\text{IrF}_4(\text{r}) - 217.7 \pm 8.6$; $\text{Ir}_2\text{F}_6(\kappa) + \text{IrF}_6(\text{r}) = 3\text{IrF}_4(\text{r}) - 396.2 \pm 21.3$. Рекомендованы стандартные энтальпии образования следующих фторидов иридия $\Delta_f H^\circ(\text{Ir}_2\text{F}_6, \kappa, 0) = -1012.6 \pm 15.5$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ(\text{IrF}_4, \text{r}, 0) = -482.3 \pm 7.7$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ(\text{IrF}_6, \text{r}, 0) = -832.3 \pm 12.7$ кДж/моль.

Ключевые слова: гетерогенные равновесия, масс-спектрометрия, фториды металлов платиновой группы, энтальпии образования соединений

DOI: 10.31857/S0044457X22100476

ВВЕДЕНИЕ

До настоящего времени цитата из обзора 1983 г. [1] показывает актуальность темы, обозначенной в заголовке статьи: “Среди главных проблем в области фторидов платиновых металлов – определение термодинамических параметров, из-за отсутствия которых затруднено решение задач в сфере применения фторидов платиновых металлов”. За прошедшее время состояние проблемы мало изменилось, поэтому рассмотрение материалов о фторидах иридия с точки зрения уточнения и определения их термодинамических свойств представляется полезным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работах [2, 3] проводили фторирование порошка металлического иридия в платиновой эффузионной камере фтором, напускаемым из внешнего резервуара, в температурном интервале 654–880 К. Было проведено три опыта с разными диаметрами эффузионных отверстий. Молекулярный состав газообразных продуктов взаимодействия определяли масс-спектрометрически с электронной ионизацией. Для расшифровки суммарного масс-спектра использовали индивидуальные масс-спектры фторидов иридия и платины, полученные на этом же приборе. В результате было установлено присутствие в газовой фазе молекул PtF_4 , IrF_4 и IrF_6 .

Найденные в работах [2, 3] полные ионные токи и рассчитанные в данной работе парциальные давления этих молекул представлены в табл. 1. Парциальные давления рассчитывали с использованием атомных сечений ионизации [4], как и в работах [2, 3].

По величинам парциальных давлений из табл. 1 можно рассчитать константы равновесий гетерогенных реакций, а с использованием термодинамических функций из работ в разделе “Дополнения” – энтальпии реакций.

Проверку достижения реакциями, протекающими в эффузионной камере, равновесия, в работах [2, 3] проводили по независимости расчетных констант равновесия реакций от диаметра эффузионного отверстия. Аналогичная проверка при постоянных температуре и активностях от изменения какого-либо из парциальных давлений в работах [2, 3] оказывается неэффективной из-за изменения напуска фтора. Это может привести к существенному изменению коэффициента чувствительности прибора k [5], а расчеты в табл. 1, как и в работах [2, 3], выполнены с использованием среднего для конкретного опыта значения. Кроме того, нельзя исключить изменение активностей компонентов конденсированной фазы в течение эксперимента. Тем не менее в настоящей работе, как и в работах [2, 3], данные о соответствующих гетерогенных реакциях рассчитывали как равновесные.

Таблица 1. Суммарные ионные токи I , коэффициенты чувствительности прибора k и парциальные давления P в системе Pt–Ir–F₂

T, K	I, B			$P \times 10^7 \text{ атм}$		
	IrF ₄	IrF ₆	PtF ₄	IrF ₄	IrF ₆	PtF ₄
Опыт 1. $k = 2.5 \times 10^{-8} \text{ атм}/(B K)$						
654	2.02	0.55	2.04	27.9	6.47	31.1
655	1.23	0.42	1.81	17.0	4.95	27.6
721	2.19	0.14	5.27	33.4	1.82	88.6
721	12.3	1.53	25.2	188	19.9	423
792	15.0	0.54	39.3	251	7.70	726
861	25.5	0.25	22.0	464	3.87	442
Опыт 2. $k = 1.0 \times 10^{-8} \text{ атм}/(B K)$						
699	1.13	0.08	20.0	6.68	0.403	130
710	0.88	0.11	16.5	5.28	0.562	10.9
721	1.00	0.037	11.2	6.09	0.192	75.5
731	0.85	0.049	15.2	5.25	0.258	104
731	0.73	0.039	11.6	4.51	0.205	79.4
731	0.43	0.055	20.1	2.66	0.289	137
736	1.28	0.082	21.3	7.96	0.434	146
745	0.98	0.042	19.3	6.17	0.225	134
793	1.73	0.049	40.1	11.6	0.280	29.7
799	0.90	0.03	36.1	6.08	0.173	26.9
799	1.28	0.027	28.2	8.65	0.155	21.0
799	1.92	0.035	44.1	13.0	0.201	32.9
799	2.07	0.04	49.4	14.0	0.23	36.8
873	4.77	0.025	41.3	35.2	0.157	336
878	4.99	0.035	47.1	37.0	0.221	386
880	5.16	0.03	59.4	38.4	0.19	487
880	5.09	0.04	56.0	37.9	0.253	460
Опыт 3. $k = 6.9 \times 10^{-8} \text{ атм}/(B K)$						
678	5.75	1.73	3.77	227	58.3	165
678	1.35	0.49	0.93	53.4	16.5	40.6
705	9.06	1.09	12.0	373	38.2	546
802	3.57	0.04	7.38	167	1.59	381

Количественная информация об активностях индивидуальных соединений в конденсированной фазе в системе Pt–Ir–F₂ отсутствует, а их расчет по известным литературным или представленным в работах [2, 3] экспериментальным данным невозможен. Поэтому дальнейшую обработку экспериментальных данных проводили с максимально обоснованным качественным выбором активностей участников гетерогенных реакций при конкретных условиях эксперимента. Причинами кажущегося снижения термодинамических активностей металлов могут быть тонкие пленки и даже слои веществ, адсорбирован-

ных или образующихся на поверхности при фторировании металла и диффузионно ограничивающих доступ к ней молекул из газовой фазы. Ниже рассмотрены возможности образования таких пленок с использованием термодинамических расчетов.

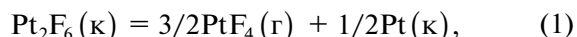
Некоторое представление о диаграмме состояния системы Pt–PtF₄ может быть получено из результатов исследования термического разложения кристаллического фторида платины(IV) [5]. Так, при температурах выше 623 K утверждается сосуществование кристаллического Pt₂F₆ и твердых растворов PtF_{4-x}, а в интервале 672–723 K –

существование только соединения Pt_2F_6 (видимо, с узкой областью гомогенности со стороны платины). Соединение PtF_{2k} не обнаружено.

В работах [2, 3] отмечено, что давление насыщенного пара PtF_4 превышает измеренное во всех опытах. Из этого следует, что на поверхности платины не может образоваться слой кристаллического тетрафторида или твердых растворов на его основе состава $PtF_{4-x}(к)$. Это подтверждается и данными [6] о еще более высоком давлении насыщенного пара PtF_4 .

Образование подобного слоя может быть связано с образованием кристаллического Pt_2F_6 . В

работах [5, 7] показано, что фторид платины(III) диспропорционирует по реакции:



при этом давление фтора отвечает составу системы Pt_2F_6-Pt , а их активности равны единице. При значительном напуске F_2 и превышении его давления при диспропорционировании Pt_2F_6 по реакции (1) система может перейти к составу области гомогенности Pt_2F_6 и даже $Pt_2F_{6+x}(PtF_{4-x})$. Поверхность платины закроется слоем трифторида, а ее активность станет очень малой.

Оценить возможность образования $Pt_2F_6(к)$ можно с использованием температурной зависимости константы равновесия реакции (1):

$$K^o((1), T) = [a(Pt)^{1/2} / a(Pt_2F_6)] P(PtF_4)^{3/2}, \quad (2)$$

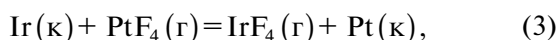
$$\lg K^o((1), T) = (266T - 278) / RT (656 - 717 \text{ К, II закон}) [7],$$

при $a(Pt) = 1$, как в работах [5, 7], и парциальном давлении PtF_4 из табл. 1:

$$a(Pt_2F_6) = (P(PtF_4)_{\text{табл. 1}} / P(PtF_4)_{\text{ур. (2)}})^3.$$

Расчет приводит в большинстве случаев к очень маленькой активности Pt_2F_6 (табл. 2) и не противоречит допущению о единичной активности платины. Исключения – точки 1, 2, 24, 26 – можно объяснить достаточно большим давлением фтора и близостью к составу Pt_2F_6 . С учетом погрешностей измеренных давлений PtF_4 и $\lg K^o((1), T)$ расчетная погрешность $a(Pt_2F_6)$ достигает коэффициента 2. Следует отметить, что практически эти же точки – 1, 7, 8, 24, 26 – выделены в [8]. Для них пониженная активность платины объясняется близостью к единице активности PtF_4 . Последнее утверждение неверно, так как использованное давление насыщенного пара PtF_4 из [9] существенно меньше найденного в [6], а к единице близка активность Pt_2F_6 .

Допустимо считать, что и фторирование иридия происходит сходным с платиной образом, т.е. $a(Ir)$ тоже равна 1. Исходя из этого рассмотрим равновесие реакции:



$$K^o((3), T) = P(IrF_4) a(Pt) / P(PtF_4) a(Ir).$$

Расчитанные значения констант равновесия реакции (3) приведены в табл. 2.

Можно ожидать, что они будут находиться в достаточно четкой функциональной зависимости от температуры. Однако на рис. 1а видно, что это не так, точки расположены хаотически. Наиболее заметно различие результатов опытов 1, 3 и 2. Они образуют две заметно разделенные группы. Это объясняется более высокими температурами и

меньшими парциальными давлениями PtF_4 и особенно IrF_4 в опыте 2 (табл. 1), скорее всего, из-за относительно малого напуска фтора. Эти благоприятные условия способствуют меньшей адсорбции на поверхности металлов молекул из газовой фазы, т.е. в конденсированной фазе находятся чистые металлы. По точкам 7–23 (табл. 2) получена температурная зависимость $K^o((3), T)$. Заметно отклоняющиеся от графика точки 9, 12, 16 из расчетов исключены.

Из температурной зависимости $\lg K^o((3), T)$ (II закон) следует $\Delta_r H^o((3), 790 \text{ К}) = 16.0 \pm 6.2 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_r S^o((3), 790 \text{ К}) = -3.5 \pm 7.9 \text{ Дж/(моль К)}$. Эти величины хорошо согласуются с рассчитанными по III закону: $\Delta_r H^o((3), 790 \text{ К}) = 23.2 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r S^o((3), 790 \text{ К}) = 5.9 \text{ Дж/(моль К)}$ и $\Delta_r H^o((3), 0 \text{ К}) = 23.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}$. Согласие результатов расчетов по II и III законам подтверждает высказанное предположение об активностях Ir и Pt в опыте 2. Обоснованность этого вывода приведена ниже.

Рассмотрим систему уравнений, используемую при сравнении результатов расчетов констант равновесий для получения энтальпий реакций

$$\Delta_r H^o(T) = T(\Delta_r S^o(T) - R \ln K^o(T)) \text{ III закон,}$$

$$A = RT(B - \ln K^o(T)) \text{ II закон,}$$

где A и B – экспериментально определенные коэффициенты температурной зависимости константы равновесия реакции. Исключая $R \ln K^o_{p,T}$, получим $\Delta_r H^o(T) - A = T(\Delta_r S^o(T) - RB)$.

В идеальном случае это равенство превращается в тождество $0 \equiv 0$, что служит подтверждением достижения равновесия при отсутствии система-

Таблица 2. Активности $a(\text{Pt}_2\text{F}_6)$, $a(\text{Pt})$, константы равновесий $KN = K^\circ((N), T)^*$ и энтальпии реакций $H = \Delta_r H^\circ((N), 0 \text{ K})$ кДж/моль (\bar{N} – номер реакции)

$T, \text{ K}$	$a(\text{Pt}_2\text{F}_6)^{**}$	$K3 \times 10$	$H3$	$K4 \times 10^5$	$H4$	$a(\text{Pt})$	$K5 \times 10^{11}$	$H5$	$K6 \times 10^9$	$H6$
Опыт 1										
654	1.1	8.97	<u>4.28</u>	5.19	<u>203.7</u>	0.038	3.36	390.1	5.49	287.0
655	0.9	6.16	<u>6.33</u>	2.01	<u>209.2</u>	0.056	997	397.3	4.6	288.4
721	0.05	3.77	<u>9.94</u>	113	<u>206.1</u>	0.119	20.5	<u>419.3</u>	26.4	<u>307.0</u>
721	0.5	4.44	<u>8.94</u>	169	<u>203.7</u>	0.101	335	402.5	275	293.0
792	0.02	3.46	<u>11.5</u>	2700	<u>205.5</u>	0.165	2060	<u>430.2</u>	619	<u>316.4</u>
861	–	10.5	<u>4.57</u>	7×10^4	<u>200.5</u>	0.066	25700	<u>449.6</u>	294	<u>349.4</u>
Опыт 2										
699	0.36	0.512	21.2	184	210.4	0.805	0.73	<u>425.8</u>	47.0	294.3
710	0.13	0.482	21.9	4.66	221.8	0.893	0.62	<u>438.6</u>	36.2	<u>300.5</u>
721	0.04	0.807	<u>19.2</u>	61.4	<u>209.8</u>	0.556	1.18	<u>436.4</u>	20.8	<u>308.4</u>
731	0.03	0.505	22.3	21.8	219.0	0.922	0.562	<u>446.9</u>	33.5	<u>309.8</u>
731	0.02	0.568	21.6	21.8	219.0	0.819	0.447	<u>448.3</u>	22.4	<u>312.3</u>
731	0.05	0.194	<u>28.1</u>	2.24	<u>232.8</u>	2.40	0.06	<u>460.0</u>	50.6	<u>307.3</u>
736	0.04	0.546	22.0	26.8	219.2	0.869	1.16	<u>445.5</u>	55.8	<u>308.8</u>
745	0.02	0.461	23.3	46.3	218.5	1.06	1.0	<u>451.6</u>	49.0	<u>313.4</u>
793	–	0.391	25.9	199	222.9	1.46	5.57	<u>469.7</u>	162	<u>325.7</u>
799	–	0.226	<u>29.7</u>	75.4	<u>231.1</u>	2.58	1.30	<u>482.9</u>	140	<u>329.2</u>
799	–	0.412	25.7	268	222.7	1.41	4.16	<u>475.2</u>	96.2	<u>331.6</u>
799	–	0.394	26.0	538	218.0	1.48	10.8	<u>468.8</u>	189	<u>327.2</u>
799	–	0.380	26.3	516	218.3	1.53	11.9	<u>468.2</u>	223	<u>326.0</u>
873	–	1.050	21.4	2×10^4	212.9	0.684	278	<u>488.7</u>	195	<u>357.2</u>
878	–	0.960	22.1	1×10^4	218.0	0.755	230	<u>492.9</u>	240	<u>357.8</u>
880	–	0.787	23.6	2×10^4	215.4	0.925	298	<u>492.1</u>	340	<u>356.0</u>
880	–	0.823	23.3	8450	220.0	0.884	214	<u>494.5</u>	312	<u>356.6</u>
Опыт 3										
678	2.22	13.8	<u>2.00</u>	<u>34.6</u>	<u>200.5</u>	0.027	202	381.3	66.7	283.4
678	0.27	13.2	<u>2.28</u>	<u>5.59</u>	<u>210.8</u>	0.029	9.22	398.7	8.18	295.3
705	2.04	6.82	<u>6.23</u>	<u>355</u>	<u>194.8</u>	0.062	1350	385.4	404	284.2
802	–	4.38	<u>10.1</u>	2×10^4	<u>195.3</u>	0.134	2920	<u>433.3</u>	235	<u>326.9</u>

* Подчеркнутые значения в дальнейших расчетах не использовали.

** Прочерк соответствует $a(\text{Pt}_2\text{F}_6) < 0.01$.

тических погрешностей измерений и введенных допущений при расчете констант равновесия и т.п.

На практике возможны три случая, когда:

а) Ни левая, ни правая части тождества не равны 0. Это говорит о неверно определенных величинах A и B ;

б) $\Delta_r H^\circ(T) - RA = 0$; $T(\Delta_r S^\circ(T) - RB) \neq 0$. Это соответствует погрешности определения B по II закону с точностью до постоянного множителя;

в) $T(\Delta_r S^\circ(T) - RB) = 0$. Величина $\Delta_r H_T^\circ$, рассчитанная по III закону и температурной зависимости $K^\circ(T)$, как и A , может иметь любую систе-

матическую погрешность, которая не проявляется из-за взаимной компенсации.

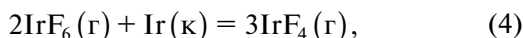
Авторам известен только один пример варианта (в), и то связанный с большой погрешностью измерения температуры [10].

Таким образом, с большой вероятностью для реакции (3) реализуется идеальный вариант. Тем не менее для конкретного случая строго утверждать можно только близость (равенство) отношений активностей Pt и Ir к 1.

Известно, что при высоких температурах платина хорошо растворяет многие металлы. Так, ниже 700°C система Pt–Ir состоит из твердых рас-

творов, содержащих <7 и >99 ат. % Ir [11]. С уменьшением температуры растворимость иридия резко падает. При температурах опытов в работах [2, 3] на 200–300 К ниже можно ожидать очень малой скорости растворения и растворимости иридия и практического равенства активностей платины и иридия единице.

Более подробную информацию об активности иридия можно получить из температурных зависимостей констант равновесия гетерогенных реакций только с его участием. В опыте 2 это реакция



$$K^\circ((4), T) = P(\text{IrF}_4)^3 / (P(\text{IrF}_6)^2 a(\text{Ir})),$$

$$a(\text{Ir}) = K^\circ((4), T) P(\text{IrF}_6)^2 / P(\text{IrF}_4)^3,$$

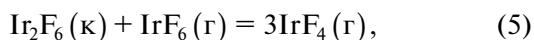
константы равновесия которой, рассчитанные в предположении $a(\text{Ir}) = 1$, представлены в табл. 2 и на рис. 1б. Из расчетов удалены те же точки, что и в случае реакции (2).

Обработка этих данных по II закону дает $\Delta_r H^\circ((4), 790 \text{ К}) = 215.9 \pm 14.3 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_r S^\circ((4), 790 \text{ К}) = 226.8 \pm 18.1 \text{ Дж/(моль К)}$. Эти величины хорошо согласуются с данными, полученными по III закону: $\Delta_r H^\circ((4), 790 \text{ К}) = 210.6 \pm 8.6 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r S^\circ((4), 790 \text{ К}) = 220.5 \text{ Дж/(моль К)}$ и $\Delta_r H^\circ((4), 0 \text{ К}) = 217.7 \pm 8.6 \text{ кДж/моль}$. Это, как и для реакции (3), подтверждает близость в опыте (2) активностей иридия и, следовательно, платины к единице. В то же время это означает пониженную активность платины в опытах 1, 3. Расчет ее активности возможен по температурной зависимости $\lg K^\circ((3), T)$ и отношениям давлений PtF_4 и IrF_4 из опытов 1 и 3 – $a(\text{Pt}) = K^\circ((3), T) P(\text{PtF}_4) / P(\text{IrF}_4)$ при активности иридия, равной 1. Обоснование последнего допущения приведено в разделе “Обсуждение результатов”. Численные значения $a(\text{Pt})$ приведены в табл. 2. Для опыта 2 отличие этих величин от единицы отражает погрешности их определения таким способом.

Снижение активности платины связано с присутствием на ее поверхности веществ, детальное выяснение состава которых по литературным данным вряд ли возможно и выходит за рамки данной работы.

По аналогии с фторидами платины наиболее вероятно образование кристаллического Ir_2F_6 с активностью, близкой к единице, при восстановлении IrF_4 и IrF_6 , попадающих на ее поверхность из газовой фазы.

Таким образом, появляется возможность рассчитать константу равновесия реакции:



$$K^\circ((4), T) = P(\text{IrF}_4)^3 / (P(\text{IrF}_6) a(\text{Ir}_2\text{F}_6)),$$

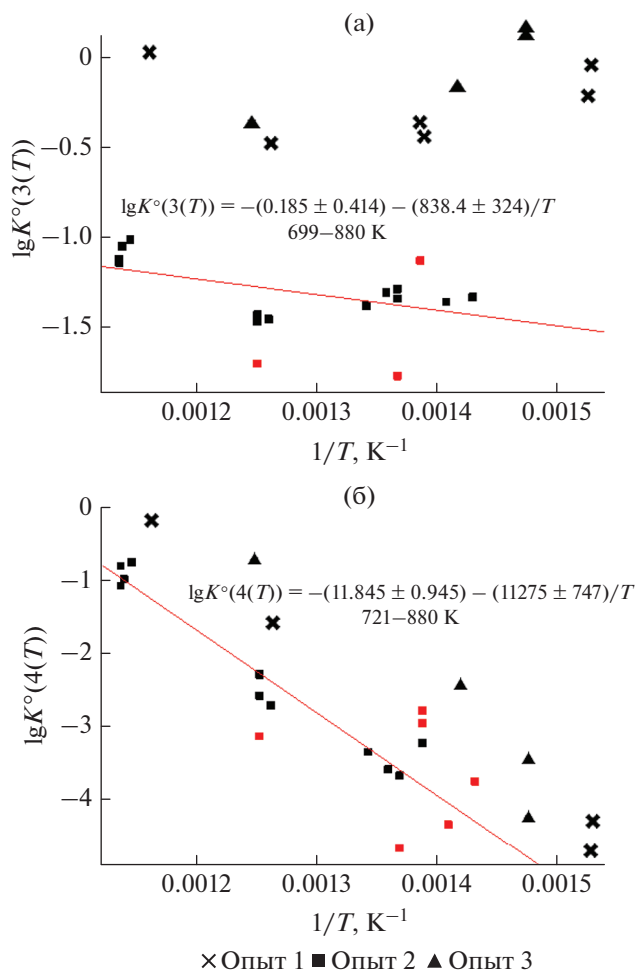


Рис. 1. Температурные зависимости констант равновесия реакций (3) (а) и (4) (б).

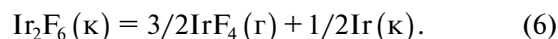
по крайней мере, для опытов 1 и 3 (табл. 1). В расчетах использовали самые низкотемпературные измерения опытов 1 и 3 из-за минимального потока IrF_4 с поверхности. Высокотемпературные измерения ($T \geq 721 \text{ К}$) отвечают составу конденсированной фазы Pt-Ir с единичными активностями во всех опытах. Активность Ir_2F_6 при этом оказывается меньше единицы, так как поток IrF_4 из газовой фазы на поверхность меньше потока, образующегося при диспропорционировании $\text{Ir}_2\text{F}_6(\text{к})$, с поверхности в газ.

Малый температурный интервал 654–721 К и большой разброс измеренных парциальных давлений приводят к

$$\lg K^\circ((5), T) = (18.5 \pm 8.0) - (19019 \pm 5430)/T$$

и обесценивают результаты, рассчитанные по II закону: $\Delta_r H^\circ((5), 690 \text{ К}) = 364 \pm 104 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_r S^\circ((5), 690 \text{ К}) = 354 \pm 153 \text{ Дж/(моль К)}$. В дальнейших расчетах используется $\Delta_r H^\circ((5), 0) = 392.6 \pm 21.3 \text{ кДж/моль}$, полученная по III закону.

Можно ожидать, что при нагревании фторид иридия(III) диспропорционирует на металл и тетрафторид с единичными активностями так же, как и фторид платины(III):



Рассчитанные константы равновесия реакции (6) приведены в табл. 2. Температурная зависимость

$$\lg K^\circ((6), T) = (12.013 \pm 4.277) - (13302 \pm 2921)/T \quad (654 - 721 \text{ K})$$

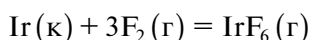
(точки те же, что и для реакции (5)), обработанная по II закону, дает $\Delta_r H^\circ((6), T) = 255 \pm 56$ кДж/моль и $\Delta_r S^\circ((6), 690 \text{ K}) = 230 \pm 82$ Дж/(моль K). По тем же причинам, что и для реакции (5), в дальнейших расчетах используется рассчитанная по III закону $\Delta_r H^\circ((6), 0 \text{ K}) = 289.4 \pm 12.3$ кДж/моль, практически совпадающая с $\Delta_r H^\circ((1), 0 \text{ K})$ (см. выше и [7]) для аналогичного фторида платины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Материал предыдущего раздела уже показывает сходство термического поведения фторидов иридия и платины, но при более подробном рассмотрении выявляются и различия.

Данные об энтальпиях независимо определенных реакций (3), (4) и $\Delta_r H^\circ(\text{PtF}_4(\text{r}), 0 \text{ K}) = -512.8 \pm 6.2$ [12] кДж/моль позволяют рассчитать энтальпии образования $\Delta_r H^\circ(\text{IrF}_4(\text{r}), 0 \text{ K}) = -489.8 \pm 7.7$, $\Delta_r H^\circ(\text{IrF}_6(\text{r}), 0 \text{ K}) = -843.6 \pm 12.7$ кДж/моль.

Еще в 1929 г. в [13] экспериментально определен тепловой эффект фторирования металлического иридия фтором:



и $\Delta_r H^\circ(523 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ(\text{IrF}_6(\text{r}), 523\text{K}) < -544 \pm 20$ кДж/моль, рекомендованная как оценка сверху. До настоящего времени эта величина, пересчитанная к стандартной температуре 298.15 K, бесосновательно приводится в самых разных справочниках, например в [14], как энтальпия образования IrF_6 без учета знака неравенства. Однако учет этого снимает противоречие с данной работы.

Таблица 3. Энергия диссоциации гексафторидов платиновых металлов $D_0^\circ(\text{MF}_4-2\text{F})$

Металл	Энергия, кДж/моль
Ru	351
Rh	—
Pd	—
Os	—
Ir	508
Pt	305

Наиболее близкая оценка $\Delta_r H^\circ(\text{IrF}_6(\text{r}), 298.15 \text{ K}) = -850$ кДж/моль дана в [15] (метод оценки не приведен).

Проанализированные в [16] данные о фазовых переходах IrF_6 [17] — $\Delta_s H^\circ(\text{IrF}_6, 298.15 \text{ K}) = 36.8 \pm 1.7$ и $\Delta_m H^\circ(\text{IrF}_6, 298.15 \text{ K}) = 5.0 \pm 0.4$ кДж/моль — приводят к $\Delta_r H^\circ(\text{IrF}_6(\kappa), 298.15 \text{ K}) = -888.8 \pm 12.8$ и $\Delta_r H^\circ(\text{IrF}_6(\text{ж}), 298.15 \text{ K}) = -883.8 \pm 12.7$ кДж/моль.

Согласно [18], устойчивость гексафторидов уменьшается с возрастанием порядкового номера в отдельных рядах платиновых металлов, а не в ряду Os—Ir—Pt—Ru—Rh [19]. Это подтверждается расчетами по результатам этой работы и данным [12, 20] (табл. 3).

В [2, 3] нерасшифрованные масс-спектры пара не приведены, а ионы IrF_5^+ полностью отнесены к молекуле IrF_6 . Поэтому IrF_5 и его полимеры в [2, 3] автоматически исключены из рассмотрения. Их реальное содержание в газовой фазе зависит от конкретных условий и может быть значительным. Оценить энтальпию образования IrF_5 можно из соотношения $D_0^\circ(\text{IrF}_5-\text{F})/D_0^\circ(\text{IrF}_4-\text{F}) \approx 1.065$, такого же как для фторидов платины и рутения [20] и $D_0^\circ(\text{MF}_4-\text{F})$ из табл. 3. Отсюда $D_0^\circ(\text{IrF}_4-\text{F}) = 246$, $D_0^\circ(\text{IrF}_5-\text{F}) = 262$ (больше, чем для PtF_6 , на ~ 100), и $\Delta_r H^\circ(\text{IrF}_5, 0 \text{ K}) = -659$ кДж/моль.

Отсюда понятна слабая окислительная способность IrF_6 по сравнению с гексафторидами некоторых других благородных металлов. Действительно, гексафториды Rh, Ru и Pt окисляют даже ксенон, образуя ионные соединения $\text{Xe}^+(\text{MF}_6)^-$, а осмия и иридия — только $\text{NO}-\text{NO}^+(\text{MF}_6)^-$ [18].

Приравняв уменьшение $D_0^\circ(\text{MF}_4-2\text{F})$ для пар Rh—Pd и Ir—Pt с учетом того, что уже RhF_6 медленно разлагается при комнатной температуре [21], можно сделать вывод о практической невозможности синтеза газообразного PdF_6 в измеримых концентрациях.

В [22] исследовали фторид иридия(IV), полученный восстановлением гексафторида на горячих проволоках из иридия или вольфрама. Отмечено газовыделение из полученного препарата IrF_4 , нагреваемого в контейнере из стекла пирекс при $\sim 453 \text{ K}$, и визуальное его взаимодействие со

Таблица 4. Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования фторидов иридия* при 0 К

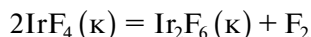
IrF ₆	IrF ₅	IrF ₄	Ir ₂ F ₆
-843.6 ± 12.7 (г)	-659 (г)	-489.8 ± 7.7 (г)	–
-883.8 ± 12.7 (ж)	–	–	–
-888.8 ± 12.8 (к)	–	-678 ± 13 (к)	-1024.1 ± 15.5 (к)

* Значения, выделенные курсивом, относятся к температуре 298.15 К.

стеклом [22]. Очевидно, считать эту температуру началом возгонки тетрафторида не следует.

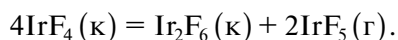
При масс-спектрометрическом исследовании состава продуктов испарения фторида иридия(IV) из эффузионной камеры при 573–773 К [22] были зарегистрированы масс-спектры, отвечающие только молекулам IrF₄, причем при высоких температурах происходило удаление фтора, образование Ir₂F₆(к) и в итоге металлического иридия. Можно дать две оценки давления насыщенного пара IrF₄: ≥ 2.8 × 10⁻⁶ атм при 654 К по данным этой работы (табл. 1 и 2) исходя из верхнего предела давления при молекулярном истечении при 573 К [22] ≤ 10⁻⁵ атм. Этим величинам отвечают неравенства 204 ≥ Δ_rH°(IrF₄, 0 К) ≥ 173 кДж/моль. Принятое значение 188 ± 10 кДж/моль соответствует середине этого интервала, погрешность соответствует оценке точности определения давления коэффициентом ~5. Для ближайшего аналога Δ_rH°(PtF₄, 0 К) = 174.2 ± 2.9 кДж/моль [5]. Согласно предложенной величине энтальпии сублимации, стандартное значение энтальпии образования кристаллического тетрафторида иридия оказывается равным Δ_rH°(IrF₄(к), 0 К) = -678 ± 13 кДж/моль.

Подробности о том, в виде каких молекул удаляется фтор при 773 К, в [22] не приведены. Расчет давления фтора по константе равновесия реакции



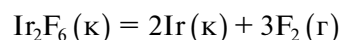
дает величину 2 × 10⁻¹⁵ атм (выбор Δ_rH°(Ir₂F₆(к), 0 К) см. ниже), которая показывает, что по этой реакции разложение фторида иридия(IV) не происходит. Давление насыщенного пара IrF₄ при этой температуре равно 0.1 атм. Для эффузионного масс-спектрального эксперимента в [22] это вероятно большая величина. Видимо, реально активность IrF₄ сильно понижена.

В этом же опыте при 373–573 К [22] обнаружено наличие в паре IrF₅ и, возможно, его полимеров. В [22] это объясняется возможным присутствием примеси фторида иридия(V), но может быть и следствием диспропорционирования фторида иридия(IV) по реакции:



Расчеты по энтальпиям образования указанных фторидов из этой работы показывают, что при 373 К давление IrF₅ равно ~10⁻¹⁵ атм, что неизмеримо мало для примененной в [22] методике его измерения и соответствует версии авторов этой работы. Однако при 573 К P(IrF₅) = 2 × 10⁻⁶ атм становится надежно измеримым и превышает давление тетрафторида (4 × 10⁻⁷ атм), но экспериментально это не подтверждено. Очевидно, это является следствием взаимодействия с материалом реакторов – стеклом, монелем (Fe, Ni). Так, препарат IrF₄ после выдержки в течение 4 ч при 673 К в реакторе из монеля, заполненном Ag (2 атм.), превращается, по данным РФА, во фторид Ir₂F₆. В условиях такого же опыта в реакторе с холодной зоной и в вакууме – эквивалент испарения с открытой поверхности – IrF₄ может перегоняться, практически не диспропорционируя и не разлагаясь. Для более точных заключений о давлении насыщенного пара IrF₄ и возможности его диспропорционирования необходимы дополнительные исследования.

Диспропорционирование Ir₂F₆(к) по реакции (6) рассмотрено ранее. Таким образом, предположение о его термической диссоциации выше 250°С по реакции [23]:



в данной работе не подтверждается. Ее энтальпия Δ_rH°(0) = 1024.1 кДж/моль столь велика, что давление F₂ при 600 К неизмеримо мало.

Комбинация энтальпий реакций (5), (6), определенных по данным опытов 1 и 3 [2, 3] при низких температурах, дает Δ_rH°((4), 0 К) = 206.4 кДж/моль и в пределах погрешностей хорошо согласуется с величиной Δ_rH°((4), 0 К) = 217.7 ± 8.6 кДж/моль, рассчитанной по данным опыта 2. Это означает близость активности Ir(к) к единице в опытах 1–3 при всех температурах [2, 3] (см. выше). Поэтому окончательно принята величина Δ_rH°(Ir₂F₆(к), 0 К) = -1024.1 ± 15.5 кДж/моль, основанная на энтальпии реакции (6), полученной по большому числу измерений.

Хотя теоретические расчеты предсказывают существование высшего фторида IrF₇ [24], энтальпия разрыва связи ΔH°₂₉₈(IrF₆-F) вряд ли превысит ΔH°₂₉₈(PtF₅-F) = 164 кДж/моль [12, 20]. Га-

зообразные низшие фториды иридия (I и II) могут быть легко получены фторированием металла при малых давлениях фтора и относительно высоких температурах. Синтез этих кристаллических фторидов иридия, термодинамически неустойчивых из-за диспропорционирования, может оказаться крайне сложным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе данные по энтальпиям образования фторидов иридия приведены в табл. 4.

Величины с приведенными погрешностями (95%-ный доверительный интервал) представляются вполне надежными и могут быть включены в справочные базы данных и использоваться в термодинамических расчетах технологических процессов [25, 26]. Погрешности менее точных величин, носящих ориентировочный характер, не указаны, но сами величины представляются полезными при планировании экспериментов по их уточнению.

ДОПОЛНЕНИЯ

Термодинамические функции газообразных фторидов иридия (IV, VI) табулированы в [27], но в данной работе проведена замена статистического веса основного электронного состояния g_0 для IrF_4 на 4, IrF_6 — 6, PtF_4 — 10. $\Phi^\circ(\text{IrF}_5(\text{г}), T)$ принят таким же, как для RuF_5 [27], с заменой g_0 на 5 и введением поправки на соотношение масс этих молекул.

Для кристаллических фторидов IrF_4 и Ir_2F_6 сделаны оценки, так же как и в работах [5, 7] для соответствующих фторидов платины. Приведенный термодинамический потенциал кристаллического тетрафторида иридия $\Phi^\circ(\text{IrF}_4(\text{к}), T)$ и его температурная зависимость приняты аналогичными для $\text{ZrF}_4(\text{к})$ [28] с учетом разности вкладов по Латимеру для Zr и Ir (прибавлено 13 Дж/(моль К)). $\Phi^\circ(\text{Ir}_2\text{F}_6(\text{к}), T)$ и его температурная зависимость приняты такими же, как для $\text{GaF}_3(\text{к})$ [29], с учетом разности вкладов по Латимеру для Ga и Ir (прибавлено 16.7 Дж/(моль К)), причем $\Phi^\circ(\text{Ir}_2\text{F}_6(\text{к}), T) = 2[\Phi^\circ(\text{GaF}_3(\text{к}), T) + 16.7]$.

Для металлических иридия и платины данные взяты из [30].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dzhalavyan A.V., Rakov E.G., Dudin A.S.* // Russ. Chem. Rev. 1983. V. 52. № 10. P. 960. [*Джалавян А.В., Раков Э.Г., Дудин А.С.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 10. С. 1676.] <https://doi.org/10.1070/RC1983v052n10ABEH002908>
2. *Бондаренко А.А.* Масс-спектральные термодинамические исследования в условиях напуска сильных фторирующих агентов. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 144 с.
3. *Бондаренко А.А.* Масс-спектральные термодинамические исследования в условиях напуска сильных фторирующих агентов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 16 с.
4. *Mann J.B.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1646. <https://doi.org/10.1063/1.1840917>
5. *Tressaud A., Pintchoovski F., Lozano L. et al.* // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 6. P. 689. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90146-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90146-X)
6. *Nikitin M.I., Karpukhina E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 4. P. 475. [*Никитин М.И., Карпукхина Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 384.] <https://doi.org/10.1134/s003602360704002x>
7. *Nikitin M.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 8. P. 1292. [*Никитин М.И.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 8. С. 1386.] <https://doi.org/10.1134/s0036023608080238>
8. *Коробов М.В.* Газообразные неорганические фториды с высоким сродством к электрону. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1989. 317 с.
9. *Bondarenko A.A., Korobov M.V., Mitkin V.N., Sidrov L.N.* // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 299. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(88\)90125-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(88)90125-5)
10. *Zmbov K.F., Margrave J.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 673. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80322-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80322-1)
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1–3. 996 с.
12. *Nikitin M.I., Karpukhina E.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 3. P. 334. [*Никитин М.И., Карпукхина Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 531.] <https://doi.org/10.1134/s0036023607030072>
13. *Ruff O., Fischer J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1929. V. 179. № 1. P. 161. <https://doi.org/10.1002/zaac.19291790113>
14. *Binneweis M., Milke E.* Thermochemical Data of Elements and Compounds. 2002. P. 523. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>
15. *Раков Э.Г., Джалавян А.В., Дудин А.С.* Тез. докл. II совещания по химии и технологии редких и рассеянных элементов. Ереван, 1981. С. 93.
16. Термические константы веществ. Справочник в 10 выпусках / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Т. 7. Ч. 1.
17. *Cady G.H., Hargreaves G.B.* // J. Chem. Soc. 1961. P. 1063. <https://doi.org/10.1039/jr9610001568>

18. *Bartlett N., Lohmann D.H.* // Proc. Chem. Soc. 1962. P. 115.
19. *Бартлетт Н.* // Синтезы неорганических соединений. М.: Мир, Т. II. 1967. С. 439.
20. *Nikitin M.I., Zbezhneva S.G.* // Russ. High Temperature. 2012. V. 50. № 2. P. 186. [*Никитин М.И., Збежнева С.Г.* // ТВТ. 2012. Т. 50. № 2. С. 204.] <https://doi.org/10.1134/S0018151X12020125>
21. *Chernick C.L., Claasen H.H., Weinstock B.* // J. Am. Chem. Soc. Commun. 1961. V. 83. P. 1365.
22. *Sunder W.A., Falconer W.E.* // Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1972. V. 8. № 6. P. 537. [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(72\)80136-3](https://doi.org/10.1016/0020-1650(72)80136-3)
23. *Robinson P.L., Westland G.J.* // J. Chem. Soc. 1956. P. 4481. <https://doi.org/1039/jr9560004481>.
24. *Riedel S., Kaupp M.* // Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 3708. <https://doi.org/10.1002/anie.200600274>
25. *Maklin B.A., Withers J.C.* // Proc. II Intern. Conf. Chem. Vapor Deposition (Los Angeles). N.Y. 1970. P. 161.
26. *Sump K.R., Howard B.D.* // Proc. II Intern. Conf. Chem. Vapor Deposition (Los Angeles). N.Y. 1970. P. 521.
27. *Кузнецов С.В.* Газообразные неорганические фториды с высоким сродством к электрону. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 157 с.
28. JANAF <https://janaf.nist.gov/>
29. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. Т. 3. Кн. 2. 400 с.
30. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.