

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.031,544.032.4

ТЕРМОХИМИЯ ТРИФТОРИДА КОБАЛЬТА

© 2019 г. М. И. Никитин<sup>1</sup>, \*, Н. С. Чилингаров<sup>2</sup>, А. С. Алиханян<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т., 31

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

\*e-mail: nikmi46@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2018 г.

После доработки 28.06.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

По данным о равновесиях реакций с участием кристаллического фторида кобальта(III) определена величина  $\Delta_f H_0^\circ(\text{CoF}_3(\kappa)) = -861 \pm 10$  кДж/моль. Объяснены особенности химического и термического поведения этого соединения, в частности, легкая гидролизуемость из-за гигроскопичности и парообразование без разложения на фтор и дифторид. Приведены энтальпии образования кристаллических и газообразных фторидов кобальта  $\text{CoF}_n$  ( $n = 2-4$ ), некоторых их отрицательных ионов и энергии сродства к электрону  $\text{CoF}_3 - 3.42$  и  $\text{CoF}_4 - 6.10$  эВ. Проведено количественное сравнение эффективности трифторидов железа, марганца и кобальта, применяемых как фторирующие агенты при синтезе органических и неорганических соединений.

*Ключевые слова:* фторирующие агенты, кнудсеновская масс-спектрометрия, энтальпии образования соединений, энергия сродства к электрону

DOI: 10.1134/S0044457X19030139

ВВЕДЕНИЕ

Из фторидов переходных металлов в высоких степенях окисления в органической химии наиболее широко используется доступный и эффективный фторирующий агент (ФА) – кристаллический трифторид кобальта. Оценка его реакционной способности возможна при наличии необходимого набора термодинамических характеристик.

Термодинамические функции  $\text{CoF}_3(\kappa)$  экспериментально не определялись, тем не менее приведенные в [1] оценки представляются достоверными [2]. Из рассмотренных в [1] результатов трех работ по определению энтальпии образования  $\text{CoF}_3(\kappa)$  два признаны ошибочными. Значение  $\Delta_f H_0^\circ(\text{CoF}_3(\kappa)) = -788.0 \pm 5$  кДж/моль основано на тепловом эффекте фторирования кристаллического  $\text{CoF}_2$ , измеренном с использованием проточного калориметра [3]. Эта величина в дальнейшем не уточнялась, поэтому цель настоящей работы – установление ее надежности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллический фторид кобальта(III) с целью определения энтальпии образования не исследовался. Однако известно, что количественные характеристики эффективности фторирования, связан-

ные с термодинамическими свойствами ФА, могут быть разными и носить корреляционный характер, особенно если реакции проводились в эффузионной камере и реализовывались состояниями, близкие к равновесным.

В [4] проведено фторирование фуллерена  $\text{C}_{60}$  фторидами металлов М (Mn, Co, Ce, Fe, Cu, Tb) в высших степенях окисления. Мерой фторирующей способности предложено считать равновесное давление молекулярного фтора над смесью этих фторидов металла с активностью ( $a$ ), равной 1.

$$\text{MF}_n(\kappa) = \text{MF}_{n-1}(\kappa) + 1/2\text{F}_2.$$

Рассчитанные в [4] по данным [5] при 653 К значения  $P(\text{F}_2)$  для смесей ди- и трифторидов металлов равны: Fe –  $2 \times 10^{-13}$ , Mn –  $8 \times 10^{-10}$ , Co –  $8 \times 10^{-6}$  атм. С этой точки зрения, наиболее сильным, приводящим к глубокому фторированию соединением является  $\text{CoF}_3$ , а слабым –  $\text{FeF}_3$ . Действительно, трифторид железа(III) даже не упоминается как ФА, а  $\text{CoF}_3$  признан самым универсальным и употребительным [6].

При одинаковых механизмах фторирования и температурах фторирующие свойства фторидов марганца(III) и кобальта(III) должны различаться в такой же мере, как железа(III) и марганца(III). Однако даже качественно это не наблюдается. Например, проведенное в [4] фторирование

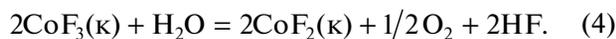
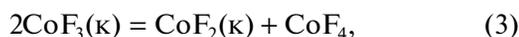
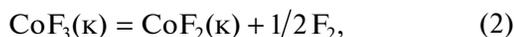
**Таблица 1.** Масс-спектры и парциальное давление молекул пара системы  $\text{CoF}_2(\text{к})\text{--Pt}(\text{к})\text{--F}$

| T, K | Ионные токи, В [11] |              |                  |                  |                  | Давление, атм        |                    |                      |
|------|---------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
|      | $\text{F}_2^+$      | $\text{F}^+$ | $\text{PtF}_6^+$ | $\text{PtF}_5^+$ | $\text{PtF}_4^+$ | F                    | $\text{F}_2$       | $\text{PtF}_6$       |
| 562  | 3                   | 2            | 0.003            | 0.008            | 0.005            | $4.9 \times 10^{-4}$ | 0.002              | $1.0 \times 10^{-6}$ |
| 561  | 2                   | 1            | 0.003            | 0.006            | 0.004            | $2.4 \times 10^{-4}$ | 0.001              | $1.0 \times 10^{-6}$ |
| 561  | 2                   | 1            | 0.002            | 0.005            | 0.004            | $2.4 \times 10^{-4}$ | $7 \times 10^{-4}$ | $6.9 \times 10^{-7}$ |
| 562  | 2                   | 1            | 0.003            | 0.002            | —                | $2.4 \times 10^{-4}$ | 0.001              | $3.4 \times 10^{-7}$ |
| 595  | 2                   | 1            | —                | 0.002            | —                | $2.6 \times 10^{-4}$ | $5 \times 10^{-4}$ | $3.4 \times 10^{-7}$ |
| 596  | 3                   | 1            | 0.004            | 0.01             | 0.006            | $2.6 \times 10^{-4}$ | 0.001              | $1.5 \times 10^{-6}$ |

фуллереа  $\text{CoF}_3$  и  $\text{MnF}_3$  приводило к образованию в основном одинакового продукта —  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ . В случае  $\text{CoF}_3$  степень фторирования была только немного выше из-за большего содержания в нем  $\text{C}_{60}\text{F}_{38}$  и  $\text{C}_{60}\text{F}_{40}$ . Это подтверждает общепринятое представление о  $\text{CoF}_3$  как о более жестком ФА, но в основном похожем на фториды марганца(III) и церия(IV) [6].

В [7] насыщенный пар  $\text{CoF}_3$  исследовали эффузионным методом с масс-спектрометрическим анализом молекулярного состава. Испарение вещества, не содержащего примеси  $\text{CoF}_2$  (установлено РФА), проводили из платиновой камеры при 750 К. В паре присутствовали только молекулы  $\text{CoF}_3$ . По окончании опыта в камере обнаружили остаток, идентифицированный по данным РФА и масс-спектру насыщенного пара при 1103 К как фторид  $\text{Co}(\text{II})$ . Постоянство ионного тока  $\text{CoF}_3^+$  при изотермическом испарении в течение длительного времени и относительно быстрый спад давления указывают на сосуществование двух фаз:  $\text{CoF}_3(\text{к})$  и  $\text{CoF}_2(\text{к})$  с  $a = 1$ .

$\text{CoF}_2$  образуется в результате реакций, описанных в [7]:



Определяющая реакция не установлена.

Аналогичный опыт проведен в [8] при испарении из профторированной никелевой эффузионной камеры при 733 К навески  $\text{CoF}_3$  существенно большей массы. Количество испарившегося вещества определяли по потере массы камеры с навеской. Основным компонентом пара, как и в [7], был  $\text{CoF}_3$ . Качественный характер изотермического испарения такой же, как и в [7], но спад давления  $\text{CoF}_3$  происходил гораздо медленнее. Видимо, именно это послужило основанием для

предположения о составе конденсированной фазы: на начальном участке — твердые растворы  $\text{CoF}_2$  в  $\text{CoF}_3$ , с очень узкой областью гомогенности ( $a(\text{CoF}_3) \approx 1$ ) и  $\text{CoF}_3$  в  $\text{CoF}_2$  с широкой областью гомогенности (вплоть до состава  $\approx 1 : 1$ ); на конечном — только твердый раствор  $\text{CoF}_3$  в  $\text{CoF}_2$ . Образование дифторида кобальта связано с термическим разложением трифторида кобальта с выделением атомарного фтора при  $P_{733}(\text{F}) = 4 \times 10^{-7}$  атм, так как исходный препарат был профторирован для удаления следов кислорода, воды и  $\text{CoF}_2$ .

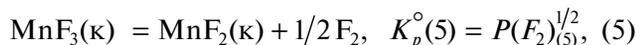
В работе [9] масс-спектрометрически показано, что при длительной выдержке  $\text{CoF}_3$  в эффузионных камерах из платины и фторированного никеля происходит его разложение с выделением атомарного фтора. Минимальное давление F при 733 К через 64 ч после начала эксперимента равно  $2.9 \times 10^{-8}$  атм [9]. Кроме того, показано, что вклад реакции (3) в образование  $\text{CoF}_2(\text{к})$  пренебрежимо мал, так как молекулярным предшественником иона  $\text{CoF}_4^+$  был димер —  $\text{Co}_2\text{F}_6$ .

Результаты совместного фторирования дифторида кобальта и металлической платины с использованием генератора атомарного фтора [10] приведены в [11, 12]. Парциальное давление образующихся газообразных продуктов определяли эффузионным методом с масс-спектрометрическим анализом состава пара.

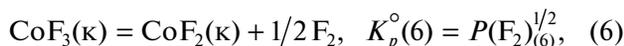
Зарегистрированные масс-спектры приведены в табл. 1. Из-за малых величин ионных токов и вклада в суммарный масс-спектр ионов, образованных при ионизации молекул фторидов платины в низших степенях окисления, их идентификация крайне неточна или даже невозможна. Поэтому давление  $\text{PtF}_6$  рассчитывали по величине ионного тока молекулярного иона и масс-спектру, давление F и  $\text{F}_2$  находили, как в [12]. В конденсированной фазе при этом находились фториды  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{III})$  с  $a = 1$  [2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сходное поведение фторидов Co(III) и Mn(III) в [4] можно объяснить тем, что давление молекулярного фтора во фторидных системах Mn и Co соответствует равновесиям реакций



и



которые при активности компонентов, равной 1, в конденсированных фазах и при 600–700 К различаются сравнительно мало. Принимая соотношение давлений фтора для равновесий (5), (6) при 650 К равным 0.01–1, для реакции:



получим  $K_p^\circ(7) = K_p^\circ(5)/K_p^\circ(6) = (P(\text{F}_2)_{(5)}/P(\text{F}_2)_{(6)})^{1/2}$ ,  $0.1 \leq K_p^\circ(7) < 1$ ;  $\Delta_r \Phi_T^\circ(7) = -1.380$ ,  $11.5 \geq \Delta_r H_0^\circ(7) > -0.9$  кДж/моль и  $-854.5 \geq \Delta_f H_0^\circ(\text{CoF}_3(\text{к})) > -866.9$  кДж/моль. Энтальпии образования фторидов марганца взяты из [13], термодинамические функции фторидов марганца и кобальта из [5].

Использование для оценок  $\Delta_f H_0^\circ(\text{CoF}_3(\text{к}))$  реакции (2), несмотря на измерение давления атомарного или молекулярного фтора в системе  $\text{CoF}_3(\text{к})\text{--CoF}_2(\text{к})$  [8, 9], нецелесообразно из-за отсутствия первичных экспериментальных данных и неясности с установлением равновесий. Расшифровка линии *m/e* 19 может оказаться очень неточной из-за измерений на пределе чувствительности. Так, давление атомарного фтора [9] (с учетом ошибки или опечатки на оси ординат) при 733 К через 64 ч после начала эксперимента равно  $2.9 \times 10^{-8}$  атм (при большем времени – 0 и отрицательное значение), что расходится с данными [8] (см. выше). Допущение об образовании твердого раствора  $\text{CoF}_3$  в  $\text{CoF}_2$  [8] нуждается в дополнителном аналитическом исследовании.

Несмотря на меры по предотвращению попадания влаги в препарат, она, видимо, все-таки попала в эффузионную камеру во время взвешивания. Об этом свидетельствует большой разброс скорости потери массы камеры, не связанной с погрешностью весов. Тем не менее, по реакции:  $\text{CoF}_2(\text{к}) + \text{F} = \text{CoF}_3(\text{к})$  определено значение  $\Delta_f H_0^\circ(\text{CoF}_3(\text{к})) \leq -801.5$  кДж/моль.

<sup>1</sup> Индекс (к) означает использование в расчетах термодинамических характеристик только веществ в кристаллическом состоянии. Их активность в конкретном равновесии должна быть как меньше, так и равной 1, так как, согласно правилу фаз, в трехкомпонентной системе не могут в равновесии находиться четыре конденсированные фазы, за исключением невариантного равновесия.

По данным [7], при испарении  $\text{CoF}_3$  определяющий вклад в образование дифторида вносит термогидролиз (4). Путем расчета по массам исходного препарата и остатка фторида Co(II) после испарения трифторида определен мольный состав:  $\text{CoF}_3/\text{H}_2\text{O} - 1/0.23$  и  $1/0.36$  для первого и второго опытов. При неизмеримо малом давлении продуктов реакций (2), (3) значительные количества  $\text{CoF}_2$  не могут образоваться. Это относится и к фториду Pt(IV), который получается при диспропорционировании наиболее труднолетучего, термодинамически устойчивого продукта фторирования платины – кристаллического фторида Pt(III) –  $\text{Pt}_2\text{F}_6$ . При температуре эксперимента 750 К [7] диспропорционирование идет до образования металла с  $a(\text{Pt}) = 1$  и газообразного тетрафторида  $\text{PtF}_4$  [14, 15], парциальное давление которого при  $a(\text{Pt}_2\text{F}_6) = 1$  близко к верхнему пределу эффузионного метода при 750 К [15]. Оценить активность  $\text{Pt}_2\text{F}_6(\text{к})$  можно по константе равновесия реакции



[15], суммарной величине ионного тока  $\sum I_i(\text{CoF}_n^+/\text{CoF}_3) = 1.0$  В, минимальной величине регистрируемого тока  $I(\text{PtF}_3^+/\text{PtF}_4) \leq 3 \times 10^{-3}$  В и  $P_{750}^\circ(\text{CoF}_3) = 3.53 \times 10^{-5}$  атм [7]. С учетом сечений ионизации  $\text{CoF}_3$  и  $\text{PtF}_4$   $P(\text{PtF}_4) \leq 2.58 \times 10^{-7}$  атм. По II закону термодинамики значение  $P(\text{PtF}_4)$  при  $a(\text{Pt}_2\text{F}_6) = 1$  равно  $2.27 \times 10^{-4}$  атм [16]. Окончательно активность определена как  $a(\text{Pt}_2\text{F}_6) \leq (2.58 \times 10^{-7}/2.27 \times 10^{-4})^{3/2} = 3.83 \times 10^{-5}$  и, следовательно,  $a(\text{Pt})$  практически равна единице.

Как показал РФА, активность  $\text{CoF}_2$  могла быть меньше единицы только в самом начале испарения, так как со временем активность только нарастает в результате его накопления, и поэтому в дальнейших расчетах она была принята равной единице.

Расчет константы равновесия реакции (1)  $K_p^\circ((1) 750 \text{ К}) = 1/P(\text{PtF}_4) \geq 3.8 \times 10^6$  ( $\Delta_r \Phi_{750}^\circ(1) = -217.058$  Дж/моль К) приводит к  $\Delta_r H_0^\circ(1) \leq -257.0$  кДж/моль. Использованы термодинамические функции фторидов платины из [17] с заменой статистического веса основного электронного состояния на 10 для  $\text{PtF}_4$  и  $\text{PtF}_6$ . С этими изменениями по данным [15, 18] рассчитаны новые значения энтальпий образования  $\Delta_f H_0^\circ$   $\text{PtF}_4$  и  $\text{PtF}_6$  ( $-499.7$  и  $-663.0$  кДж/моль) [19]. Соответствующая энтальпия образования трифторида кобальта  $\Delta_f H_0^\circ(\text{CoF}_3(\text{к})) \leq -861.0$  кДж/моль.

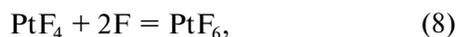
Считая давление атомарного фтора и гексафторида платины в [11, 12] равновесным с ме-

**Таблица 2.** Давление PtF<sub>4</sub> (атм) и энтальпия реакции (1), кДж/моль

| T, К | $p(\text{PtF}_4)(8) \geq$ | $-\Delta_r H_0^\circ(1) \geq$ | $K_p^\circ((1)T) = 1/P_2(\text{PtF}_4)$ | $-\Delta_r H_0^\circ(1)$ |
|------|---------------------------|-------------------------------|---|--------------------------|
| 562  | $2.0 \times 10^{-15}$     | 278.9                         | $3.4 \times 10^{-10}$                   | 222.6                    |
| 561  | $7.1 \times 10^{-15}$     | 272.5                         | $3.4 \times 10^{-10}$                   | 222.2                    |
| 561  | $4.7 \times 10^{-15}$     | 274.4                         | $2.3 \times 10^{-10}$                   | 224.1                    |
| 562  | $2.7 \times 10^{-15}$     | 277.6                         | $1.1 \times 10^{-10}$                   | 227.8                    |
| 595  | $1.2 \times 10^{-13}$     | 275.4                         | $1.1 \times 10^{-10}$                   | 241.3                    |
| 596  | $5.4 \times 10^{-13}$     | 267.1                         | $4.8 \times 10^{-10}$                   | 234.6                    |
| 596  | $6.8 \times 10^{-13}$     | 272.5                         | $6.0 \times 10^{-10}$                   | 233.5                    |

таллической платиной и Pt<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(к)–Pt(к) + 6F = PtF<sub>6</sub> и Pt<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(к) + 6F = 2PtF<sub>6</sub>, получим их активности близкими к нулю (при 596 К  $3 \times 10^{-51}$  и  $5 \times 10^{-31}$  соответственно), что не соответствует действительности. При активности a(Pt) = 1 и фиксированном давлении фтора давление PtF<sub>6</sub> оказывается гораздо ниже равновесного.

В то же время давление PtF<sub>4</sub>, рассчитанное по константе равновесия реакции



представляется достоверным при быстром установлении равновесия непосредственно в газовой фазе. Необходимое число активных столкновений молекул для этого обеспечивается высоким давлением молекулярного фтора (табл. 1).

Пример похожего установившегося равновесия с участием CoF<sub>3</sub> и CoF<sub>4</sub> в этих же условиях приведен в [2]. Таким образом, неравновесными по отношению к фторидам кобальта и платине оказываются ее гексафторид и фтор с очень высоким давлением, а тетрафторид имеет заниженное давление. Это позволяет оценить  $K_p^\circ((1)T)$ ,  $\Delta_r H_0^\circ(1) \geq -273.4 \pm 4.5$  и  $\Delta_f H_0^\circ(\text{CoF}_3(\text{к})) \geq -865.150$  кДж/моль (табл. 2).

Определенное выше значение энтальпии реакции (1) подтверждает результаты табл. 2, несмотря на другие исходные составы, механизм фторирования, температуру и пр.

Состояние в эффузионной камере можно рассматривать как сосуществование двух равновесных систем: 1) гомогенной, включающей F, PtF<sub>4</sub>, PtF<sub>6</sub>, CoF<sub>3</sub>, и 2) гетерогенной – PtF<sub>6</sub>, PtF<sub>4</sub>, Pt(к), CoF<sub>2</sub>(к), CoF<sub>3</sub>(к). Система 1 занимает почти весь объем камеры, а система 2 расположена в приповерхностном слое толщиной порядка длины свободного пробега молекул в газе. Очевидно,  $P_1(\text{PtF}_6) > P_2(\text{PtF}_6)$ , а  $P_1(\text{PtF}_4) < P_2(\text{PtF}_4)$ .

Для поддержания стационарного состояния реакции (8), близкого к равновесному, необходи-

мым условием должно быть равенство встречных потоков  $I(\text{PtF}_6)$  через эффузионное отверстие с площадью  $S_{\text{эф}} = 3.14 \times 0.3^2/4 = 0.07$  мм<sup>2</sup> и с площадью фторирования платины  $S_{\text{Pt}} = 4 \times 2 \times 5 \times 5 = 200$  мм<sup>2</sup>, однако величина  $P_2(\text{PtF}_6)$  столь мала, что даже такое большое соотношение площадей не может обеспечить это условие. Поэтому необходимый для соблюдения материального баланса приток платины в газовую фазу может осуществляться только в виде молекул PtF<sub>4</sub> из системы 1, быстро фторирующихся до PtF<sub>6</sub> в области 2

$$P_1(\text{PtF}_6) S_{\text{эф}} / M(\text{PtF}_6)^{1/2} = P_2(\text{PtF}_4) S_{\text{Pt}} / M(\text{PtF}_4)^{1/2}.$$

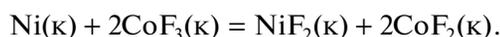
Процесс в целом похож на синтез гексафторида платины [19].

Рассчитанные из этого соотношения величины давления  $P_2(\text{PtF}_4)$  представлены в табл. 2 и приводят к  $\Delta_r H_0^\circ(1) = -229.4 \pm 7.2$  и  $\Delta_f H_0^\circ(\text{CoF}_3(\text{к})) = -854.2$  кДж/моль.

В качестве рекомендованной принята величина  $\Delta_f H_0^\circ(\text{CoF}_3(\text{к})) = -861$  кДж/моль с доверительным интервалом  $\pm 10$  кДж/моль, в который попадают все полученные значения.

Надежность этого значения подтверждают экспериментальные наблюдения и сравнение с аналогичными соединениями.

а) Фторирование металлического никеля



Константа равновесия (см. выше) реакции  $K_p^\circ \gg 1$  при температурах до  $\sim 1000$  К.

б) Из сравнения константы равновесия реакции, обратной (1), при 750 К, рассчитанной по данным [1, 3] ( $10^{-7}$ ) и настоящей работы ( $10^{-27}$ ), следует, что металлическая платина действительно инертна по отношению к CoF<sub>3</sub>(к) [7]. Для получения даже очень низкого давления  $10^{-10}$ – $10^{-15}$  атм (табл. 3) тетрафторида платины необходим напуск фтора.

в) Термическая устойчивость трифторидов Fe, Co и Ni монотонно уменьшается. Максимальную стандартную энтальпию образования при 298 К имеет разлагающийся на дифторид и фтор NiF<sub>2</sub>(к) –990 [1], –861 и –816 [20] кДж/моль соответственно.

Для сравнения в табл. 3 представлены некоторые характеристики трифторидов марганца, железа и кобальта. Видно, что эффективность ФА определяется не энергией отрыва фтора от молекул MF<sub>3</sub>, а свойствами конденсированной фазы, в данном случае разностью энтальпий образования кристаллических ди- и трифторидов, т.е.

**Таблица 3.** Энтальпии образования (кДж/моль) и энергии разрыва связей (эВ), равновесное давление F и F<sub>2</sub> (атм) в системах MF<sub>2</sub>(к)–MF<sub>3</sub>(к) с  $a = 1$ 

| MF <sub>3</sub>  | $-\Delta_f H_0^\circ(\text{MF}_3(\text{к}))$ | $-\Delta_f H_0^\circ(\text{MF}_2(\text{к}))$ | $D_0^\circ(\text{MF}_2-\text{F})$ | $p(\text{F}) (p(\text{F}_2))$                         |   | Литература            |
|------------------|--|--|-----------------------------------|---|---|-----------------------|
|                  |  |  |                                   | 500 К   | 750 К   |                       |
| MnF <sub>3</sub> | 1046 ± 6                                     | 852 ± 3                                      | 303                               | 6.0 × 10 <sup>-22</sup><br>(6.3 × 10 <sup>-33</sup> ) | 1.2 × 10 <sup>-12</sup><br>(2.2 × 10 <sup>-19</sup> ) | [1, 13]               |
| FeF <sub>3</sub> | 990 ± 2                                      | 12 ± 2                                       | 359                               | 5.2 × 10 <sup>-31</sup><br>(9.2 × 10 <sup>-51</sup> ) | 1.2 × 10 <sup>-18</sup><br>(1.1 × 10 <sup>-31</sup> ) | [1]                   |
| CoF <sub>3</sub> | 788 ± 5                                      | 655 ± 2                                      | 281                               | 9.9 × 10 <sup>-14</sup><br>(1.8 × 10 <sup>-16</sup> ) | 3.9 × 10 <sup>-7</sup><br>(2.2 × 10 <sup>-8</sup> )   | [1, 2]                |
| CoF <sub>3</sub> | 861 ± 10                                     | 655 ± 2                                      | 357                               | 1.4 × 10 <sup>-21</sup><br>(3.7 × 10 <sup>-32</sup> ) | 2.3 × 10 <sup>-12</sup><br>(7.9 × 10 <sup>-19</sup> ) | [2], настоящая работа |

**Таблица 4.** Энтальпии образования  $\Delta_f H_0^\circ$  (кДж/моль) и энергия сродства к электрону EA (эВ)

| Параметр              | CoF <sub>2</sub> (к) | CoF <sub>2</sub> | CoF <sub>3</sub> (к) | CoF <sub>3</sub> | CoF <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CoF <sub>4</sub> | CoF <sub>4</sub> <sup>-</sup> |
|-----------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| $-\Delta_f H_0^\circ$ | 672 ± 2              | 365 ± 5          | 861 ± 10             | 642 ± 13         | 972 ± 10                      | 712 ± 13         | 1301 ± 18                     |
| EA                    |                      |                  |                      |                  | 3.42                          |                  | 6.10                          |

критерий фторирующей способности, предложенный в [4], вполне объективен.

С этой точки зрения, трифторид марганца может оказаться предпочтительнее трифторида кобальта, популярность которого связана с тем, что "...первоначальный успех метода фторирования с помощью CoF<sub>3</sub> не способствовал дальнейшему изучению других фторирующих агентов" [6].

В табл. 4 приводится итоговая сводка термодинамических свойств фторидов кобальта и некоторых их отрицательных ионов по данным [1, 2] и настоящей работы. Обращает внимание большая энергия сродства к электрону CoF<sub>4</sub>, характерная для высших фторидов благородных металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендованная энтальпия образования кристаллического фторида кобальта(III) хорошо описывающая равновесия химических реакций, представляется надежной, может быть использована в технических расчетах и включена в справочные издания. Количественно подтверждены ранее известные качественные данные о сравнительной эффективности трифторида марганца и кобальта как ФА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5.

Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения. <http://www.chem.msu.ru/gus/tsiv/>.

2. Осина Е.Л., Чилингаров Н.С., Осин С.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2019. В печати.
3. Jessup R.S., Brickwedde F., Wechler H. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1950. V. 44. № 5. P. 457.
4. Луконин А.Ю., Марков В.Ю., Болталига О.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 1. С. 3.
5. IVTANTHERMO. Database on thermodynamic properties of individual substances. Developed in Thermocentre of the Russian Academy of science. Copyright Y CRC Press, Inc. (1993).
6. Андриенко О.С., Сачков В.И., Яновский В.А. Практические методы введения фтора в органические соединения. Томск: Изд-во НТЛ, 2010. 176 с.
7. Рау Д.В., Чилингаров Н.С., Сидоров Л.Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 3. С. 153.
8. Popovich A., Lesar A., Rau J.V. et al. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2001. V. 15. P. 749. doi 10.1002/rcm.292
9. Leskiv M.S., Chilingarov N.S., Rau J.V. et al. // J. Fluorine Chem. 2008. V. 129. № 6. P. 529. doi 10.1016/j.jfluchem.2008.03.012
10. Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Рау Д.В. и др. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2612.
11. Рау Д.В. Масс-спектральное исследование реакций атомарного фтора с фторидами кобальта и железа. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 147 с.
12. Chilingarov N.S., Rau J.V., Nikitin A.V. et al. // Proceedings of the Symposium on High Temperature Cor-

- rosion and Materials Chemistry / Eds. Hou P.Y. et al. The Electrochemical Society, New Jersey, 1998. P. 570.
13. *Nikitin M.I., Tsirel'nikov V.I., Rakov E.G. et al.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 1997. Т. 42. № 8. С. 1228 [*Никитин М.И., Раков Э.Г., Цирельников В.И. и др.* // *Журн. неорг. химии.* 1997. Т. 42. № 8. С. 1354-1358.]
  14. *Tressuad A., Pintchovski F., Lozano L. et al.* // *Mat. Res. Bull.* 1976. V. 11. №6. P. 689. doi 10.1016/0025-5408(76)90146-X
  15. *Nikitin M.I.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. № 8. P. 1292. doi 10.1134/S0036023608080238 [*Никитин М.И.* // *Журн. неорганической химии.* 2008. Т. 53. № 8. С. 1386.]
  16. *Nikitin M.I., Karpukhina E.N.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2007. Т. 52. № 3. С. 334. doi 10.1134/S0036023607030072 [*Никитин М.И., Карпукхина Е.Н.* // *Журн. неорганической химии.* 2007. Т. 52. № 3. С. 384.]
  17. *Кузнецов С.В.* Получение отрицательных ионов фторидов благородных металлов и определение их термодинамических характеристик. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 157 с.
  18. *Nikitin M.I., Karpukhina E.V.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2007. Т. 52. № 4. С. 475-478. doi 10.1134/S003602360704002X [*Никитин М.И., Карпукхина Е.В.* // *Журн. неорганической химии.* 2007. Т. 52. № 4. С. 531.]
  19. *Weinstock B., Malm J., Weaver E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. V. 83. № 21. P. 4310. doi 10.1021/ja01482a002
  20. *Solov'ev S.N., Korunov A.A., Zubkov K.G. et al.* // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2012. Т. 86. № 3. С. 516. doi 10.1134/S0036024412030296 [*Соловьев С.Н., Корунов А.А., Зубков К.Г. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86. № 3. С. 590.]