

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.332.031, 544.032.4

ФТОРИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ IX И X ГРУПП
И ИХ НИЗШИХ ФТОРИДОВ СМЕСЬЮ АТОМАРНОГО
И МОЛЕКУЛЯРНОГО ФТОРА

© 2020 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 03.07.2019 г.

После доработки 04.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

С позиций установления термодинамического равновесия рассмотрены процессы фторирования металлической платины и фторидов кобальта(II) и никеля(II) неравновесной смесью F_2 с большой долей F. Независимым методом определена энтальпия реакции $Ni_2F_5(кр) = 2NiF_2(кр) + 1/2F_2(г)$ $\Delta_r H^\circ(0) = -59.9 \pm 1.5$ кДж/моль и подтверждена величина энтальпии образования $\Delta_r H^\circ(Ni_2F_5(кр), 0 K)$. Показана корреляция экспериментально установленной последовательности протекающих в никелевой эффузионной камере реакций с их энтальпиями.

Ключевые слова: гетерогенные равновесия, масс-спектрометрия, высшие фториды, энтальпии образования соединений

DOI: 10.31857/S0044457X20020129

ВВЕДЕНИЕ

Наибольшие успехи в изучении высших фторидов железа, кобальта и никеля достигнуты в их препаративном получении [1]. Исходные вещества и целевые продукты реакций находятся, как правило, в конденсированной фазе, например, при синтезе $NiF_3(кр)$ [2–4]. Использование для фторирования газообразного молекулярного фтора даже при довольно высоких температурах и давлениях малоэффективно из-за невысоких скоростей фторирования. Наилучшие результаты достигнуты при фторировании атомарным фтором. Он образуется при разложении термически неустойчивых фторидов или в различных генераторах из молекул F_2 . Так были получены газообразный CoF_4 (разложение тетрафторида тербия [5–7], термическая диссоциация F_2 [8]) и $NiF_3(кр)$ (диссоциация F_2 в разряде [9]).

В настоящей работе обобщены некоторые литературные данные, связанные с фторированием атомарным фтором, и приведены новые результаты, полученные при их анализе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ
ПО ФТОРИРОВАНИЮ АТОМНЫМ ФТОРОМ

В работах [8, 10–12] проводилось фторирование $CoF_2(кр)$ и смеси $CoF_2(кр)$ и $Pt(кр)$ (четыре кусочка фольги 5×5 мм) в никелевом реакторе с использованием генератора атомарного фтора (ГАФ), в котором напускаемый молекулярный фтор подвергался термической диссоциации на атомы [8]. Цель работы состояла в обнаружении в газовой фазе молекул неустойчивых высших фторидов платины, кобальта и др.

Реактор представлял собой никелевую эффузионную камеру, соединенную с выходом ГАФ. Состав и парциальное давление эффундирующих продуктов определяли масс-спектрометрически. Предварительно проводили пассивацию внутренней поверхности ГАФ и реактора молекулярным фтором. Из-за взаимодействия с фтором вода удаляется с внутренней поверхности ГАФ и реактора, после чего происходит фторирование никеля с образованием $NiF_2(кр)$. Пассивацию осуществляли при $T_p = 590–885$ К в течение ~ 10 ч до появления в газе молекул F_2 , после этого температуру ГАФ повышали до ~ 1000 К и в реактор

Таблица 1. Выражения констант равновесия и энтальпии реакций $\Delta_r H^\circ$ ((1)–(4), 0), кДж/моль

№	Реакция	Константа равновесия*	$\Delta_r H^\circ(0)$
1	$2\text{NiF}_2(\text{кр}) + \text{F}(\text{г}) = \text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр})$	$K_{p,T}^\circ(1) = K^\circ((2), T, \text{К}) = p(\text{F})^{-1}$	–137.4
2	$\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр}) + \text{F}(\text{г}) = 2\text{NiF}_3(\text{кр})$		–106.4
3	$2\text{NiF}_2(\text{кр}) + 1/2\text{F}_2(\text{г}) = \text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр})$	$K^\circ((3), T, \text{К}) = K^\circ((4), T, \text{К}) = p(\text{F}_2)^{-1/2}$	–60.1
4	$\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр}) + 1/2\text{F}_2(\text{г}) = 2\text{NiF}_3(\text{кр})$		–29.1

*С принятыми величинами приведенных термодинамических потенциалов участников реакций формулы для расчета энтальпий реакций (1, 2) и (3, 4) по III закону различаются только константами равновесий.

начала поступать смесь атомарного и молекулярного фтора (степень диссоциации 70–90%). В ходе опытов варьировали условия фторирования – температуру реактора (T_p) и ГАФ, потока молекулярного фтора в ГАФ.

Полученные в работах [8, 10–12] данные представлены в виде описания последовательных стадий опытов (а), которые приведены ниже совместно с их интерпретацией (б).

Система $\text{CoF}_2(\text{кр})-\text{F}_2(\text{г})-\text{F}(\text{г})$

а) Через 2 ч фторирования при $T_p > 600$ К в газовой фазе появлялись молекулы CoF_4 . Прекращение напуска приводило к быстрому уменьшению их парциального давления.

б) Фторид кобальта(III) может образовывать тонкую пленку на поверхности дифторидов никеля и кобальта в виде отдельной фазы или твердого раствора. Однако его количество в пленке незначительно из-за диффузионного ограничения потока фтора внутрь кристаллов $\text{CoF}_2(\text{кр})$. Тем не менее конденсированная фаза имеет состав, близкий к $\text{CoF}_3(\text{кр})$ [13].

Система $\text{CoF}_2(\text{кр})-\text{Pt}(\text{кр})-\text{F}_2(\text{г})-\text{F}(\text{г})$

а) Фторирование при $T_p = 565$ К приводило через 3 ч к появлению в газовой фазе PtF_6 и росту его давления. Выключение нагревателя ГАФ вызывало быстрое снижение (за 3 мин) давления PtF_6 , причем увеличение T_p этого снижения не компенсировало.

б) Низкая температура реактора может приводить к накоплению в конденсированной фазе

$\text{CoF}_3(\text{кр})$ (см. выше). Гексафторид платины образуется в процессах с участием атомного фтора.

а) При повторном фторировании при $T_p = 570$ К ионный ток F_2^+ , соответствующий напускаемому фтору, появлялся через 4 ч, затем через 40 мин образовывался PtF_6 . Парциальное давление PtF_6 при постоянной температуре ГАФ менялось пропорционально напуску молекулярного фтора и измерялось при $T_p = 570\text{--}720$ К. С увеличением T_p давление PtF_6 снижалось со временем и при 720 К становилось очень малым, в это же время были измерены небольшие ионные токи CoF_2^+ . Молекулы CoF_4 в этих условиях не обнаружены.

б) Воспроизведены результаты предыдущего опыта, но за меньшее время. Токи осколочных ионов CoF_2^+ образуются при ионизации электронным ударом из молекул CoF_3 . Возможный вклад этих ионов из молекул CoF_2 пренебрежимо мал, так как при 720 К $p^\circ(\text{CoF}_2) \approx 10^{-13}$ атм, т.е. меньше предела обнаружения. Это подтверждает накопление CoF_3 в конденсированной фазе с малой активностью и в малых количествах.

а) Снижение T_p до 570 К приводило к появлению в газовой фазе молекул PtF_6 и CoF_4 . После 7 ч фторирования напуск фтора был прекращен. Увеличение температуры до 781 К приводило к снижению парциальных давлений PtF_6 и CoF_4 до неизмеримо малых величин.

б) Без указания состава прямо указано на накопление в конденсированной фазе продуктов фторирования. Очевидно, это фторид кобальта(III) и фторид платины(III).

Таблица 2. Экспериментальные парциальные (p) и расчетное ($p(F)_p$) давления (атм), константы равновесия и энтальпии реакций (1)–(4), кДж/моль

T_p , К	$p(F) \times 10^5$	$p(F_2) \times 10^4$	$\Delta_r H^\circ((1), 0 \text{ K})$	$\Delta_r H_0^\circ((3), 0 \text{ K})$	$p(F)_p \times 10^6$	$p(\text{PtF}_6) \times 10^7$	$p(\text{CoF}_4) \times 10^7$
Система Ni(кр)–CoF ₂ (кр)							
610	278	43.7	–108.4	–58.7	12		21.8
615	160	29.4	–112.1	–60.2	11		33.7
615	93.4	14.7	–114.9	–62.0	7.9		19.4
665	5.77	25.4	–139.7	–65.3	34		28.0
665	49.1	9.52	–127.8	–68.0	21		56.0
666	153	22.3	–121.7	–65.7	33		14.0
666	156	19.1	–121.6	–66.1	31		23.8
699	130	23.4	–128.7	–68.7	68		25.0
Система Ni(кр)–CoF ₂ (кр)–Pt(кр)							
570	12.4	8.16	–116.0	–59.0	1.7	446	
570	14.8	10.9	–115.2	–58.4	2.0	299	
609	39.6	4.36	–118.1	–58.7	1.2	2680	
674	23.4	6.44	–133.7	–69.9	2.1	618	
672	14.6	6.42	–136.0	–69.8	2.0	575	
678	41.2	3.24	–131.3	–72.3	1.6	116	
720	40.6	6.87	–139.6	–74.3	5.6	8.80	
562	41.5	8.05	–108.7	–58.3	1.3	10.3	3.55
561	19.5	5.36	–112.1	–59.1	1.1	10.3	3.55
561	19.5	5.36	–112.1	–59.1	1.1	6.85	2.36
562	19.5	5.37	–112.3	–59.2	1.1	3.40	2.37
595	20.7	5.68	–118.6	–62.4	2.9	3.4	2.51
596	18.1	8.54	–119.5	–61.5	3.7	14.6	3.77
596	18.1	8.54	–119.5	–61.5	3.7	18.2	3.77

ОБСУЖДЕНИЕ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Прежде всего следует отметить, что в рассмотренных выше системах число компонентов было на один больше. Этим компонентом являлся материал реактора – никель или кристаллический фторид Ni(II), образующийся на внутренней поверхности реактора при его пассивации. В [14] приведена микрофотография такого слоя NiF₂(кр) толщиной не менее ~10 мкм, полностью покрывающего поверхность никеля. Обычно принято считать фторид Ni(II) химически инертным по отношению к фтору, но при достаточно высоком

давлении атомарного фтора это не так. NiF₃(кр) легко образуется даже при давлении F в несколько раз меньше [9] (оценка авторов), чем в [8, 10–12], правда при температурах, не сильно превышающих комнатную. Данные об энтальпиях образования высших фторидов никеля [15] позволяют рассматривать возможность сосуществования двух кристаллических фаз фторидов никеля с активностями, равными единице. Вспомогательные расчеты, выполненные с использованием энтальпий образования других веществ из [15–17], приведены в табл. 1.

Таблица 3. Энтальпии реакций взаимодействия с атомарным фтором $\Delta_r H_0^\circ$, кДж/моль

Реакция	$\Delta_r H_0^\circ$	Комментарии
$1/2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{F} = \text{HF} + 1/2\text{O}_2$ (5)	-210	Удаление воды с поверхности ГАФ, реактора и коммуникаций
$1/2\text{Ni}(\text{кр}) + \text{F} = 1/2\text{NiF}_2(\text{кр})$ (6)	-404.9	Пассивация ГАФ и реактора
$\text{CoF}_2(\text{кр}) + \text{F} = \text{CoF}_3(\text{кр})$ (7)	-283.1	Фторирование $\text{CoF}_2(\text{кр})$ и испарение $\text{CoF}_3(\text{кр})$
$1/3\text{Pt}(\text{кр}) + \text{F} = 1/3\text{PtF}_3(\text{кр})$ (8)	-143.8	Фторирование $\text{Pt}(\text{кр})$ и диспропорционирование $\text{PtF}_3(\text{кр})$
$2\text{NiF}_2(\text{кр}) + \text{F} = \text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр})$ (1)	-137.3	Фторирование $\text{NiF}_2(\text{кр})$
$1/3\text{PtF}_3(\text{кр}) + \text{F} = 1/3\text{PtF}_6$ (9)	-35.0	Реакция многостадийная
$\text{CoF}_3(\text{кр}) + \text{F} = \text{CoF}_4$ (10)	71.7	Гетерогенное фторирование $\text{CoF}_3(\text{кр})$, 609–615 К

Фторирование веществ в конденсированной фазе не всегда приводит к установлению равновесия с напускаемым в реактор газом, поэтому необходима дополнительная информация о состоянии системы. Численные результаты по экспериментальным данным [8, 10–12] представлены в табл. 2. Обработка констант равновесия реакций проведена, как и в оригинальных работах, по III закону термодинамики с использованием энтальпий образования других веществ, термодинамических функций и их оценок, взятых из [15–17]. Парциальные давления $p(\text{F})_p$ рассчитаны по измеренному $p(\text{F}_2)$ и $K^\circ(T)$ реакции диссоциации F_2 из [16].

Видно, что рассчитанная в табл. 2 величина $\Delta_r H^\circ((1), 0 \text{ K})$ с увеличением температуры монотонно уменьшается, причем значения попадают в интервал от $\Delta_r H^\circ((1), 0 \text{ K})$ до $\Delta_r H^\circ((2), 0 \text{ K})$ из табл. 1, а при крайних температурах близки к его границам. Это можно связать как с изменением активностей фторидов никеля, так и с $p(\text{F})$ при разных температурах. Для выяснения конкретных составов и активностей компонентов конденсированной фазы необходимы дополнительные исследования. Другими словами, установить достижение равновесия реакциями (1) или (2) по независимости их $K^\circ(T, \text{K})$ от активностей $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр})$, $\text{NiF}_2(\text{кр})$ и $p(\text{F})$ в данном случае невозможно.

Энтальпия реакции (3) $\Delta_r H^\circ((3), 0 \text{ K}) = -59.9 \pm 1.5$ кДж/моль (ее значения, полученные при температурах выше 609–615 К, выделены в табл. 2 полужирным шрифтом, выпавшие результаты рас-

смотрены ниже) согласуется с величиной, рассчитанной по независимо определенному значению $\Delta_r H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр}), 0 \text{ K})$ [15] = -60.2 ± 8.3 кДж/моль. Окончательно принято, что $\Delta_r H^\circ((3), 0 \text{ K}) = -60.0 \pm 1.5$ кДж/моль.

Совпадение найденного значения $\Delta_r H^\circ(3)$ с литературными данными, полученными другим методом, является хорошим подтверждением существования равновесия реакции (3) и единичных активностей $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр})$ и $\text{NiF}_2(\text{кр})$. Результаты, полученные при температурах >609–615 К, рассмотрены ниже.

Достижение равновесия реакции (4) принципиально возможно. Так, при температуре ~400 К $K^\circ((4), 400 \text{ K}) \approx 1$, $p(\text{F}_2) \approx 1$ атм [15], но скорость образования высших фторидов никеля при этом крайне мала. Это прямо следует из практического опыта хранения фтора в баллонах из монеля при давлениях, на порядок больших, и наблюдений в [9]. Молекулярный фтор по сравнению с атомарным даже при высоких температурах, когда его диссоциация уже заметна, оказывается недостаточно эффективным фторирующим агентом.

Важным моментом для выяснения схемы фторирования является четко выраженная временная последовательность рассмотренных выше стадий. В табл. 3 они расположены именно в таком порядке.

Гетерогенные реакции (5)–(10) выбраны потому, что атомарный фтор – самый химически активный компонент систем. Критерием реакционной способности выбрана энтальпия реакции его

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные давления p (атм) в системе Ni(кр)–CoF₂(кр)–Pt(кр). См. текст.

T, K	$p(F) \times 10^5$	$p(F_2) \times 10^4$	$p(PtF_6) \times 10^6$	$p(PtF_4)$ (11)	$p(PtF_4)$ (12)	$p(PtF_4)$ (13)	$p_{II}(PtF_4)$
$p(CoF_4)$ неизмеримо мало							
570	12.4	8.16	44.6	3.57×10^{-12}	2.39×10^{-8}	1.52×10^{-8}	1.48×10^{-8}
570	14.8	10.9	29.9	1.68×10^{-12}	1.20×10^{-8}	1.52×10^{-8}	9.89×10^{-9}
609	39.6	4.36	268	1.75×10^{-10}	2.80×10^{-7}	1.97×10^{-7}	8.87×10^{-8}
674	23.4	6.44	61.8	6.05×10^{-8}	1.23×10^{-5}	7.25×10^{-6}	2.04×10^{-8}
672	14.6	6.42	57.5	1.21×10^{-7}	1.05×10^{-5}	6.56×10^{-6}	1.90×10^{-8}
678	41.2	3.24	11.6	5.18×10^{-9}	5.54×10^{-6}	8.84×10^{-6}	3.84×10^{-9}
720	40.6	6.87	0.88	1.24×10^{-8}	1.24×10^{-6}	6.20×10^{-5}	2.91×10^{-10}
$p(CoF_4)$ см. табл. 2							
562	41.5	8.05	1.03	2.77×10^{-15}	3.33×10^{-10}	8.55×10^{-9}	3.41×10^{-10}
561	19.5	5.36	1.03	1.11×10^{-14}	4.68×10^{-10}	7.95×10^{-9}	3.40×10^{-10}
561	19.5	5.36	0.68	7.37×10^{-15}	3.12×10^{-10}	7.95×10^{-9}	2.27×10^{-10}
562	19.5	5.37	0.34	4.17×10^{-15}	1.66×10^{-10}	8.55×10^{-9}	1.14×10^{-10}
595	20.7	5.68	0.34	1.80×10^{-13}	1.23×10^{-9}	8.17×10^{-8}	1.14×10^{-10}
596	18.1	8.54	1.46	1.11×10^{-12}	3.67×10^{-9}	8.71×10^{-8}	4.82×10^{-10}
596	18.1	8.54	1.82	1.39×10^{-12}	4.59×10^{-9}	8.71×10^{-8}	6.02×10^{-10}

взаимодействия с соответствующим веществом конденсированной фазы.

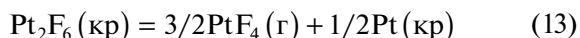
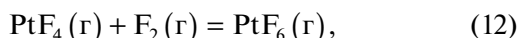
Процесс фторирования можно интерпретировать как последовательное использование валентных возможностей атомов металла и заполнение вакансий фтора в соединениях конденсированной фазы при адсорбции на них атомов фтора. Для реакций (1), (6)–(10) просматривается четкая корреляция между $\Delta_r H_0^\circ$ и ее местом в последовательности стадий, т.е. первыми протекают самые экзотермические реакции. Другими словами, в ходе опыта последовательно устанавливаются равновесия реакций (6), (7), (1), (8)–(11).

Реакция (5) не является исключением. До стадии пассивации поверхности никеля и подвергаемых фторированию веществ вода в адсорбционной пленке является единственным доступным для взаимодействия с атомным фтором соединением. Следует отметить условность предложен-

ной схемы, так как, согласно принятому критерию, в пределах погрешностей $\Delta_r H^\circ(0)$ реакции (1) и (8) равноценны. В реальном эксперименте реакция (1) может протекать уже на стадии пассивации эффузионной камеры. Действительно, равновесие этой реакции устанавливается в самом начале опыта (табл. 2), в конденсированной фазе при этом присутствуют NiF₂(кр), Ni₂F₃(кр), CoF₂(кр), Pt(кр). Можно указать границы протекания реакций (1), (6)–(9) и начала следующей стадии, активность кристаллических продуктов фторирования – NiF₂, CoF₃, Ni₂F₃, PtF₃ – равна единице, Pt – нулю.

Похожий эффект наблюдается и при фторировании платины.

В табл. 4 приведены экспериментальные давления F, F₂, PtF₆ (табл. 2) и рассчитанные по $K^\circ((11)–(13), T)$ реакций



давления PtF_4 при активностях Pt и $\text{Pt}_2\text{F}_6(\text{кр})$, равных единице. В последней колонке табл. 4 для расчета давления $\text{PtF}_4 - p_{\text{п}}(\text{PtF}_4)$ – использовано соотношение $p(\text{PtF}_6) \times S_{\text{эф}}/M(\text{PtF}_6)^{1/2} = p_{\text{п}}(\text{PtF}_4) \times S_{\text{п}}/M(\text{PtF}_4)^{1/2}$, соответствующее равенству потоков PtF_4 через площади эффузионного отверстия $S_{\text{эф}} = 3.14 \times 0.32/4 = 0.07 \text{ мм}^2$ и поверхности фторирования платины $S_{\text{п}} = 4 \times 2 \times 5 \times 5 = 200 \text{ мм}^2$, $p(\text{PtF}_6) = 3021 \times p_{\text{п}}(\text{PtF}_4)$. Совпадение $p(\text{PtF}_4)$ (11) или $p(\text{PtF}_4)$ (12) с $p_{\text{п}}(\text{PtF}_4)$ и является критерием установления соответствующего равновесия. Делта такого расчета приведены в [18].

Видно, что при температурах 561–609 К устанавливается равновесие реакции (12). Хотя $p(\text{PtF}_4)$ (12) (выделены полужирным шрифтом) неизмеримо малы, они хорошо соответствуют расчетному потоку молекул PtF_4 с поверхности платины $S_{\text{п}}$, более того, в начале фторирования даже и давлению диспропорционирования $\text{Pt}_2\text{F}_6(\text{кр})$ $p(\text{PtF}_4)$ (13). В последнем случае активности Pt и Pt_2F_6 действительно равны единице. Но уже в начале фторирования повышение температуры приводит к сильному снижению давления PtF_6 , а при повторном фторировании при близких температурах (562 и 570 К) и давлениях атомарного и молекулярного фтора $p(\text{PtF}_6)$ оказывается в 30–40 раз меньше (табл. 4). Поток PtF_4 с поверхности платины при этом становится <1% от равновесного потока.

Очевидно, снижение связано с уменьшением скорости фторирования веществ в эффузионной камере из-за покрытия внутренней поверхности реактора и его содержимого (в данном случае платины) тонкой пленкой CoF_3 , давление пара которого уже достаточно велико (3×10^{-6} атм при 700 К) и возможен его быстрый перенос через газовую фазу. При повторном фторировании эта пленка или продукты ее взаимодействия с попавшей во время перерыва влагой могут в значительной степени сохраняться, так как температура реактора невелика (562–596 К). В рамках термодинамических расчетов в данной работе это воспринимается как уменьшение активности веществ конденсированной фазы из-за диффузионных ограничений.

Однозначно объяснить результаты (табл. 4) при других температурах затруднительно. Они могут быть связаны с изменением активностей веществ на поверхности конденсированной фазы

в результате протекания других процессов, например, транспортных реакций.

Весьма вероятно, что F_2 в значительной мере является равновесным продуктом реакций диссоциации $\text{CoF}_4(\text{г})$, $\text{PtF}_6(\text{г})$ и $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр})$ [19–23], а его давление определяется соответствующими константами равновесия. Некоторым подтверждением является то, что вероятность рекомбинации атомов фтора на поверхности фторида никеля(III) примерно в 3 раза выше, чем на поверхности $\text{NiF}_2(\text{кр})$ [9]. Отметим, что парциальное давление атомарного фтора в реакторе $p(\text{F})_p$ превышает рассчитанное в табл. 2 по $p(\text{F}_2)$ в десятки и сотни раз.

Возвращаясь к последовательности стадий фторирования, представленных в табл. 2, следует рассмотреть важную для гетерогенных реакций возможность диффузии атомов фтора с поверхностей, хорошо адсорбирующих их, на поверхность реакционной зоны. Этот вопрос рассмотрен в [14], где исследовалось фторирование соединенных точечной сваркой внахлестку кусочков платиновой и никелевой фольги атомным фтором, образующимся при термическом разложении фторида тербия(IV). Состав и толщину пленок продуктов фторирования определяли методом SEM–EDX. Условия проведения эксперимента были близки к условиям в рассмотренных выше работах. Отличие состояло в меньшем давлении фтора, наличии в начале опыта металлического никеля и в отсутствии фторида кобальта(II).

Целый ряд вопросов не позволяет считать сделанные в [14] выводы столь однозначными. Например, микрофотографии слоев продуктов фторирования платины в опыте, когда оба кусочка фольги перекрываются не полностью, воспринимаются как сделанные с различием увеличения в ~2 раза. Это следует из визуального сравнения снимков поверхности торца фольги. В общем случае корректнее сравнивать не толщину слоев, а произведения их плотности на толщину. Химический состав слоев не изучался.

В то же время состав тонкой пленки на никеле был проанализирован ($\text{Ni} : \text{F} = 0.9 : 1$) и результаты прокомментированы в пользу несколько обедненного фтором дифторида $\text{NiF}_{2-x}(\text{кр})$, так как для толстой пленки $\text{Ni} : \text{F} = 1 : 3$. Если пользоваться только качественной зависимостью определяемого состава пленки от ее толщины, можно допустить и состав $\text{NiF}_{2+x}(\text{кр})$, что соответствует сосуществующим фазам $\text{NiF}_2(\text{кр})$ и $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{кр})$ или их твердому раствору. По крайней мере, это не противоречит термодинамическим расчетам. Другими

словами, происходит перемещение не вакансий атомов фтора от границы с платиной, а сверхстехиометрического фтора в дифториде к границе с платиной.

Несмотря на замечания в пределах указанных выше различий проведения экспериментов, в [14] описаны процессы, скорее подтверждающие происходившие в работах [8, 10–12], и сделаны внешне сходные выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На всех стадиях фторирование производится в основном атомами фтора, а молекулярный фтор является одним из равновесных продуктов.

Последовательность стадий фторирования определяется исходным фазовым составом. При составе Ni(кр)–Pt(кр)–CoF₂(кр) это реакции (6), (7), (1), (8)–(10) (табл. 3), при составе Ni₂F₃(кр)–Pt(кр)–CoF₂(кр) – реакции (7)–(10), при составе Ni(кр)–Pt(кр)–CoF₂(кр) – реакции (1), (7), (10).

Наиболее убедительным фактом протекания поверхностной диффузии атомарного фтора является неодновременное фторирование платины и фторида кобальта(III). Атомы фтора, попадающие на поверхность кристаллов CoF₃, перемещаются на поверхность металлической платины (в более глубокую “потенциальную яму”, реакции (1), (8)).

Поверхность для перемещения атомов фтора образуют малоустойчивые фториды с достаточно широкими областями гомогенности (с неглубокими “потенциальными ямами”). В рассмотренных экспериментах это Ni₂F₃(кр). Этим же можно объяснить и каталитические явления при электрохимическом фторировании на никелевом аноде [24, 25].

Роль поверхностной диффузии существенна только на начальных стадиях фторирования, когда поверхность конденсированной фазы сильно различается по химическому составу. По мере выравнивания состава фторирование по-прежнему производится атомарным фтором, но поступающим на поверхность прямо из газовой фазы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Higelin A., Riedel S.* Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds. Elsevier, 2017. P. 561. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803740-9.00019-6>
2. *Žemva B., Lutar K., Jesih A. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. V. 0. № 6. P. 346. <https://doi.org/10.1039/C39890000346>
3. *Žemva B., Lutar K., Chacón L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 40. P. 10025. <https://doi.org/10.1021/ja00145a013>
4. *Tramšek M., Žemva B.* // Acta Chim. Slov. 2002. T. 49. P. 209.
5. *Коробов М.В., Савинова Л.Н., Сидоров Л.Н. и др.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С. 1176.
6. *Korobov M.V., Savinova L.N., Sidorov L.N.* // J. Chem. Thermodynamics. 1993. V. 25. P. 1161.
7. *Савинова Л.Н.* Определение термодинамических характеристик газообразных фторидов с низкой энтальпией присоединения фтора. Дис. канд. хим. наук. М., 1990. 147 с.
8. *Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Рау Д.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2612.
9. *Vasiliev A.A., Bezmelnitsyn V.N., Sinianski V.F. et al.* // J. Fluorine Chem. 1999. V. 95. Iss. 1–2. P. 153. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(99\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00015-9)
10. *Рау Д.В.* Масс-спектральное исследование реакций атомарного фтора с фторидами кобальта и железа. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1995. 161 с.
11. *Chilingarov N.S., Rau J.V., Nikitin A.V. et al.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1619.
12. *Chilingarov N.S., Rau J.V., Nikitin A.V. et al.* // Proceedings of the Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry. New Jersey, 1998. P. 570.
13. *Osina E.V., Chilingarov N.S., Osin S.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 2. P. 185. [*Осуна Е.Л., Чилингаров Н.С., Осин С.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 163.] <https://doi.org/10.1134/S0036024419020195>
14. *Chilingarov N.S., Borschevsky A.Ya., Romanovsky B.V. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 26372. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05464>
15. *Nikitin M.I., Alikhanyan A.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 641. [*Никитин М.И., Алиханян А.С.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 528.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619050139>
16. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978–1982.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Zn, Cu, Fe, Co, Ni и их соединения. <http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/>
18. *Nikitin M.I., Chilingarov N.S., Alikhanyan A.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 377. [*Никитин М.И.,*

- Чилингаров Н.С., Алиханян А.С.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 302.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619030136>
19. *Batty J., Stickney R.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 11. P. 4475.
20. *Hildenbrand D.L.* // 10th Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors. 1979. V. 1. № 561. P. 171.
21. *Hildenbrand D.L.* // Nucl. Inst. and Methods. 1981. V. 186. P. 357.
22. *Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3074.
23. *Lau K.H., Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 4. P. 1572.
24. *Simons J.H.* // J. Electrochem. Soc. 1949. V. 95. P. 4.
25. *Gramstead T., Haszeldine R.N.* // J. Chem. Soc. 1956. P. 173.
<https://doi.org/10.1039/JR9560000173>