

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.031;544.032.4

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДОВ ХРОМА.
II. ВЫСШИЕ ФТОРИДЫ CrF₄, CrF₅, CrF₆

© 2021 г. М. И. Никитин^а, И. П. Малкерова^а, Д. Б. Каюмова^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 19.02.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Проведен критический анализ совокупности экспериментальных данных с учетом наиболее современных работ о газовых и гетерогенных равновесиях реакций с участием высших фторидов хрома. Результаты анализа представлены в виде энтальпий образования (кДж/моль) фторидов хрома в конденсированной и газовой фазах: $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{к}, 298.15 \text{ К})^1 = -1202.5 \pm 12.8$; $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{а}, 298.15 \text{ К}) = -1193.5 \pm 13.1$; $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{г}, 0) = -1098.9 \pm 12.1$; $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_5, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1243.8 \pm 12.4$; $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_5, \text{г}, 0) = -1150.5 \pm 12.1$. Определена стандартная энтальпия образования гексафторида хрома в газовой фазе $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_6, \text{г}, 0) = -1077$ кДж/моль. Показана возможность существования смешанного кристаллического фторида $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{Cr}^{\text{VI}}\text{F}_9$ и оценены энтальпия и энтропия его образования из кристаллических CrF_4 и CrF_5 : $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К}) = -12.6$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ(298.15 \text{ К}) = -1.5$ Дж/(моль К). Рекомендованные величины позволяют объяснить термическое поведение высших фторидов хрома и возможность проведения некоторых процедур с ними в процессах, качественно описанных в доступной литературе.

Ключевые слова: фториды хрома, 3d-элементы, энтальпия образования, эффузионный метод, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044457X21100111

ВВЕДЕНИЕ

Эта работа является продолжением исследования и анализа термодинамических характеристик фторидов хрома [1]. Сохранен подход к первичным экспериментальным данным и отнесению их к равновесиям различных реакций, протекающие которых возможно в конкретном опыте.

Интерес к высшим фторидам хрома CrF_4 , CrF_5 , CrF_6 , особенно к гекса- и пентафториду, сохраняется до настоящего времени из-за их очень высокой окислительной и фторирующей способности [2]. Энергия отрыва атома фтора от этих молекул крайне мала и характеризует связь как пограничную между межмолекулярным и химическим взаимодействием. Несомненно, обе молекулы существуют в газовой фазе, но в отличие от синтезированного в газовой и даже в конденсированной фазах CrF_5 аналогичные достоверные сведения о CrF_6 не получены. В настоящей работе критически рассмотрены представленные в литературе экспериментальные данные определения

термодинамических характеристик этих молекул, позволяющих количественно оценить их термическую устойчивость и реакционную способность.

Для высших фторидов хрома(IV)—хрома(VI) в газовой фазе [3] приведены только оценки энтальпий образования. Наиболее полный и подробный анализ с учетом результатов более новых исследований проведен в [4].

Для обработки данных о газовых и гетерогенных равновесиях, выполненных по третьему закону термодинамики, использовали термодинамические функции участников равновесий, в основном из [3, 5], а также собственные расчеты. Материалы, требующие совместного привлечения данных о нескольких фторидах хрома, размещены в разделе “Результаты и обсуждение”.

Приведенные погрешности полученных энтальпий реакций фазовых переходов и образования веществ соответствуют 95%-ному доверительному интервалу среднего значения.

¹ Индексы при формулах означают: к — кристалл; ж — жидкость; г — газ; а — аморфное состояние.

Таблица 1. Разность стандартных энтропий (Дж/(моль К)) кристаллических галогенидов при 298.15 К [6]

MHal ₅ –MHal ₄	ΔS°
UF ₅ –UF ₄	28.186
TaCl ₅ –TaCl ₄	29.288
WCl ₅ –WCl ₄	19.246
CrF ₅ –CrF ₄	25.6 ± 5.5

ВЫБОР И ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРИДОВ ХРОМА И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

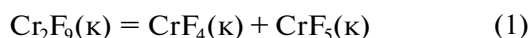
Для удобного изложения и восприятия последующего материала целесообразно предварительно привести информацию о вспомогательных данных, использованных в расчетах.

Термодинамические функции CrF₄(к) взяты из [6]. В остальных случаях использовали величины и оценки, сделанные по данным [6–9]. Разность стандартных энтропий кристаллических фторидов хрома(V) и хрома(IV) определяли по разностям энтропий сходных галогенидов (табл. 1). Средняя арифметическая величина равна 25.6 ± 5.5 кДж/(моль К), а абсолютная $S^\circ(\text{CrF}_5, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 154.5 \pm 5.5$ Дж/(моль К).

Энтропия плавления фторида хрома(V) $S^\circ(\text{CrF}_5, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) - S^\circ(\text{CrF}_5, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 14.2$ Дж/(моль К) принята такой же, как и для кристаллического VF₅ [6], температура плавления которого (321 К) наиболее близка к температуре плавления CrF₅ (303 К) в [8]. Абсолютное значение $S^\circ(\text{CrF}_5, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = 168.7$ Дж/(моль К) и $\Delta_r S^\circ(\text{CrF}_5, T) \approx S^\circ(\text{CrF}_5, \text{г}, 298.15 \text{ К}) - S^\circ(\text{CrF}_5, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = 182.3$ Дж/(моль К).

Аморфный CrF₄ можно рассматривать как переохлажденный жидкий CrF₄. Принимая для фторида хрома(IV) энтропию плавления как для фторида титана(IV) [7], для аморфного CrF₄ получим $\Delta_s \Phi^\circ(\text{CrF}_4, \text{а}, 500 \text{ К}) = \Phi^\circ(\text{TiF}_4, \text{ж}, 500 \text{ К}) - \Delta_m \Phi^\circ(\text{TiF}_4) = 189.0 - 50.6 = 138.4$ Дж/(моль К).

Термодинамические характеристики реакции



приняты такими же, как для аналогичной реакции с фторидами урана: $\Delta_r H^\circ((1), 298.15 \text{ К}) = 12.6$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ((1), 298.15 \text{ К}) = 1.5 \approx 0$ Дж/(моль К) [6]. Эти величины характерны и для кристаллов фторидов переходных металлов M₂F₉ со степенями окисления металла, различающимися на единицу [9].

Фторид хрома(IV)

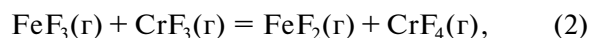
Для впервые синтезированного аморфного препарата CrF₄ коричневого цвета определены температуры плавления (~473 К), кипения (~673 К) [10] и энтальпия образования [11]. Последняя величина с незаслуженно присвоенным ей индексом “к” ($\Delta_r H^\circ(\text{CrF}_4, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1246.8 \pm 8.2$ кДж/моль) включена во многие справочники [6, 12] и обзор [4].

Синтезированный в гораздо более поздней работе [13] CrF₄ был темно-зеленого цвета. Рентгенофазовый анализ состаренного в вакууме при 353–373 К препарата показал, что он является аморфным. Различие в окраске объясняется гидролизом CrF₄ на поверхности образца [10] с образованием Cr₂(CrO₄)₃ [11]. Следует отметить очень высокую реакционную способность CrF₄ по отношению к воде при относительной инертности ко многим другим реагентам [13].

Известны две кристаллические модификации CrF₄: аметистовая – α [14, 15] и темно-красно-фиолетовая моноклинная – β [16]. Работы [14–16] опубликованы в 1992–2002 гг., поэтому определенные ранее характеристики относятся к зеленой, аморфной модификации. В справочниках, например в [17], приведены $T_m = 550$ и $T_b \sim 673$ К. Встречается и температура сублимации – 568 К.

Насыщенный пар системы FeF₃–CrF₃ (75 мол. % FeF₃) в платиновой камере исследован в [18] эффузионным методом с масс-спектрометрическим анализом состава. Расшифровка суммарного масс-спектра показала присутствие в нем фторидов железа(II) и железа(III), хрома(III) и хрома(IV). При расшифровке использовали индивидуальные масс-спектры CrF₄ (CrF₄⁺ : CrF₃⁺ : CrF₂⁺ : CrF⁺ = 10 : 100 : 40 : 10) и CrF₃ (CrF₃⁺ : CrF₂⁺ : CrF⁺ = 30 : 100 : 13) из этой же работы.

С участием этих молекул можно рассмотреть газовую реакцию:



расчет константы равновесия которой не зависит от коэффициента чувствительности прибора. Расчеты $K^\circ((2), T)$ и энтальпии реакции (2) по 3-ему закону приведены в табл. 2. Точки, выделенные курсивом, не учитывались при вычислении среднего арифметического значения $\Delta_r H^\circ((2), 0) = -17.6 \pm 1.5$ кДж/моль. Коэффициент корреляции температурной зависимости $K^\circ((2), T)$, равный 0.056, показывает, что рассмотрение результатов, полученных по 2-му закону, не имеет смысла. Обычно для подобных реакций при таком температурном интервале разброс $K^\circ(T)$ существенно меньше. Возможно, измерение ионных токов разных молекул при постоянной температуре происходило с длительными временными интервалами.

лами, в течение которых не обеспечивалось постоянство коэффициента чувствительности прибора.

Разность энтальпий образования газообразных фторидов железа(II) и железа(III) при 0 К [9] (281.7 ± 2.9 кДж/моль) и $\Delta_r H^\circ((2), 0)$ дают $\Delta \Delta_r H^\circ((\text{CrF}_3-\text{CrF}_4), \text{г}, 0) = 299.3 \pm 3.3$ и $D_0^\circ(\text{CrF}_3-\text{F}) = 376.6 \pm 3.3$ кДж/моль.

Фторид хрома(V) CrF_5

Синтез фторида хрома(V), находящегося в конденсированной фазе, хорошо отработан. Например, в [19] проведено прямое фторирование CrF_3 фтором. Операции по загрузке предварительно пассивированного реактора из монеля проводили в сухом боксе. После намораживания фтора реактор выдерживали в течение 65 ч при 533 К, откачивали фтор при 77 К и переконденсировали CrF_5 при 333–373 К в охлаждаемый до 185 К приемник.

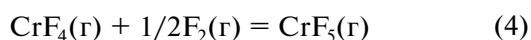
Условия синтеза позволяют считать парциальное давление CrF_5 близким к давлению насыщенного пара. Измерения в интервале температур 273–294 К манометром с емкостным датчиком (аналог манометра Бурдона) дают зависимость [20]:

$$\lg(p^\circ(\text{CrF}_5)/1013)\text{мбар} = 7.58 - 2950/T. \quad (3)$$

По 2-му закону, $\Delta_s S^\circ(\text{CrF}_5, T) = 145.1$ Дж/(моль К), $\Delta_s H^\circ(\text{CrF}_5, T) = 56.5$ кДж/моль и практически равна $\Delta_s H^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К})$. Объективно оценить погрешность этой величины по имеющимся данным невозможно. Не исключен существенный вклад систематической погрешности, так как составы конденсированной фазы и пара не определялись.

В работах [21, 22] были проведены два опыта по фторированию в никелевой эффузионной камере фторидом тербия(IV) фторида кобальта(III) (подробно рассмотрено в [23]) и металлического хрома. Парциальные давления молекул в последнем случае рассчитаны по расшифрованным ионным токам и коэффициенту чувствительности прибора $k = 2.6 \times 10^{-3}$ Па/(пА К) или (с учетом входного сопротивления электрометра прибора 10^{12} Ом) 2.6×10^{-8} атм/(В К). При расчете использовали масс-спектры F_2 ($\text{F}_2^+ : \text{F}^+ = 1 : 0.1$) [24], CrF_4 из [18], CrF_5 ($\text{CrF}_5^+ : \text{CrF}_4^+ : \text{CrF}_3^+ : \text{CrF}_2^+ = 5 : 100 : 40 : 25$) [25] (вклад CrF_3^+ уменьшен на 45 ед.).

Результаты расчетов характеристик реакции

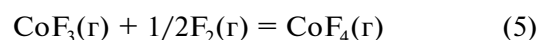


представлены в табл. 3. Интересно, что основным компонентом пара в случае CoF_3 является F_2 , а $\text{Cr} - \text{CrF}_4$. Для реакции

Таблица 2. Константы равновесия [18] и энтальпия (кДж/моль) реакции (2)

$T, \text{ К}$	$K^\circ(T)^*$	$\Delta_r H^\circ(0)$
999	0.0696	14.8
1009	0.1614	22.0
1018	0.0809	16.3
1045	0.0689	15.1
1072	0.110	19.6
1081	0.0782	16.6
1090	0.0724	16.0
1100	<i>0.0618</i>	<i>14.6</i>
1108	0.112	20.2
1117	<i>0.180</i>	<i>24.7</i>
1126	0.0760	16.8
1134	0.0940	18.8

* Здесь и далее значения, выделенные курсивом, в расчетах не использовали.



энтальпии, найденные по 2-му и 3-му законам, согласуются с таковыми в [23], а для реакции (4) эти величины составляют соответственно 78.5 ± 12.9 и -41.6 ± 1.3 кДж/моль и не согласуются.

Помимо неопределенности коэффициента чувствительности прибора причиной может быть отсутствие термодинамического равновесия из-за общего давления пара, превышающего 10^{-4} атм, что на порядок больше верхнего предела эффузионного режима истечения.

Рассчитанная в этой работе $\Delta_r H^\circ((4), 0) = \Delta_r H^\circ((\text{CrF}_5-\text{CrF}_4), \text{г}, 0) = -41.3 \pm 0.9$ кДж/моль приводит к $D_0^\circ(\text{CrF}_4-\text{F}) = 118.6 \pm 0.9$ кДж/моль.

Фторид хрома(VI)

В 1963 г. прямым фторированием металлического хрома фтором при 350 атм и 673 К [26] впервые был синтезирован препарат кроваво-красного цвета – фторид хрома(V) и с желтым налетом – фторид хрома(VI). Совершенствование этой методики позволило проводить синтез в гораздо более мягких условиях. Полученные вещества были идентифицированы путем определения элементного состава и по ИК-спектрам поглощения в низкотемпературных матрицах [27]. Однако более поздние экспериментальные исследования [20, 28, 29] показали, что это были $\text{CrF}_4(\text{к})$ и $\text{CrF}_5(\text{к})$. На основании результатов этих и других работ в [30] CrF_6 отнесен к неизвестным гексафторидам, таким как PdF_6 , AgF_6 и AuF_6 .

Таблица 3. Ионные токи i (пА), парциальные давления p^* (атм) молекул, константы равновесия и энтальпия (кДж/моль) реакции (4) в системе начального состава Cr(к)–TbF₄(к)

№	T, К	i [21]			p			$K^\circ (T) \times 10^3$	$\Delta_r H^\circ(0)$
		CrF ₅ ⁺	CrF ₄ ⁺	F ₂ ⁺	CrF ₅ × 10 ⁸	CrF ₄ × 10 ⁵	F ₂ × 10 ⁷		
1	678	0.001	1.6	0.2	5.85	4.89	18.8	871	–44.0
2	717	0.01	10	4	61.8	32.4	398	303	–40.2
3	718	0.01	9.1	4	61.9	2.95	399	333	–40.8
4	656	0.001	3.3	0.05	5.66	9.77	4.55	858	–42.5
5	678	0.009	7	1	52.6	21.4	94.1	801	–43.5
6	674	0.005	5	0.8	29.1	15.2	74.9	699	–42.5
7	695	0.016	10	4	95.9	31.4	386	492	–41.8
8	699	0.018	15	5	109	47.3	485	329	–39.7
9	701	0.026	15	5	157	47.4	487	475	–41.9
10	704	0.019	15	6	115	47.6	586	316	–39.7

* 1 атм = 1.013 × 10⁵ Па.**Таблица 4.** Окраска препаратов фторидов хрома

Соединение	Фаза	Окраска	Ссылка	Примечание, вывод
CrF ₄	Аморфный	Коричневый	[10]	Продукты гидролиза на поверхности
	Аморфный	Зеленый	[13]	Отсутствие влаги при синтезе
	Кристалл, α	Аметистовый	[14, 15]	Сольволиз XeF ₂ · CrF ₄ в жидком HF
	Кристалл, β	Темно-красно-фиолетовый	[16]	Медленное разложение CrF ₅ (к) в автоклаве
CrF ₅	Кристалл	Кроваво-красный, желтый	[20]	Две фазы – Cr ₂ F ₉ (к) и CrF ₅ (к)
	Кристалл	Красный, желтый	[26]	Две фазы – Cr ₂ F ₉ (к) и CrF ₅ (к)
	Кристалл	Красный	[31]	Cr ₂ F ₉ (к) и, возможно, CrF ₄ (к)
CrF ₆	–	Огненно-красный, лимонно-желтый	[32]	Две фазы – Cr ₂ F ₉ (к) и CrF ₅ (к)

Фторид хрома(IV,V) Cr₂F₉

Существование соединения состава Cr₂F₉ в литературе не отмечено и не обсуждается. Однако сравнение цвета продуктов синтеза высших фторидов хрома позволяет сделать определенные выводы. В табл. 4 представлены фазовые состояния и окраска препаратов, полученных разными методами. За исключением фторида хрома(VI), синтез конкретного фторида возможен как фторированием низшего фторида, так и разложением высшего.

Видно, что первый способ получения CrF₄ в потоке фтора [10, 13] приводит к образованию аморфного продукта. Разница в окраске обусловлена только предотвращением гидролиза в более поздней работе [13]. Более равновесные способы дают кристаллические соединения [14–16].

Окраска фторида хрома(V) (или VI) описана с несущественными подробностями как красная,

иногда отмечается присутствие желтого вещества, которое в отдельных работах интерпретируется как фторид хрома(VI) (см. раздел “Фторид хрома(VI)”). Учитывая недостоверность существования кристаллического соединения CrF₆, можно допустить образование неизвестного кристаллического вещества промежуточного состава Cr₂F₉ красного цвета, а желтым веществом является CrF₅(к), присутствие которого установлено по ИК-спектрам. Косвенное, но явное подтверждение этого содержится в работе [31].

В [31] было проведено фторирование триоксида хрома фтором при 523 К. После откачки фтора и вскрытия реактора в сухой камере на охлаждаемой крышке был обнаружен налет красного цвета. Масс-спектрометрическое исследование состава пара этого препарата эффузионным методом показало, что он зависит от температуры. При 298 К был получен масс-спектр CrF₅, а при

374 К — $\text{CrF}_4^+ : \text{CrF}_3^+ : \text{CrF}_2^+ : \text{CrF}^+ : \text{Cr}^+ = 43 : 100 : 18 : 17 : 28$. В [31] они отнесены к молекулам CrF_5 и CrF_4 соответственно. Однако наблюдается явный избыток молекулярного иона в масс-спектре CrF_4 по сравнению с данными [18, 21, 22]. Рассматривая долю этого иона как суммарную, с вкладом из молекул CrF_5 , с учетом сечений ионизации можно получить отношение парциальных давлений $p(\text{CrF}_4)/p(\text{CrF}_5) = 0.612$. Расшифровку проводили по масс-спектрам фторидов хрома из [18].

Таким образом, образовавшееся вещество можно считать индивидуальным соединением $\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})$ или системой $\text{CrF}_4(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})$ с единичными активностями компонентов. Именно к этой системе относится масс-спектр, измеренный при 374 К. Давление пара CrF_4 в рассчитанном отношении равно давлению насыщенного пара.

Аналогичные измерения выполнены в [25] и хорошо согласуются с полученными в [31]. Масс-спектр насыщенного пара образца CrF_5 при 298 К совпал, а в масс-спектре при 363 К есть ион CrF_4^+ , прямо указывающий на совместное присутствие фторидов хрома(IV) и хрома(V) — $\text{CrF}_5^+ : \text{CrF}_4^+ : \text{CrF}_3^+ : \text{CrF}_2^+ = 0.026 : 0.52 : 1 : 0.5$. Расшифровка, выполненная так же, как и в предыдущем случае, оказывается менее надежной и точной и дает отношение $p^\circ(\text{CrF}_4)/p(\text{CrF}_5) = 1.27$.

По оцененным термодинамическим характеристикам реакции (1) для системы $\text{CrF}_4(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})$ можно рассчитать активность $a(\text{CrF}_5)$ при 363 и 374 К — соответственно 0.0186 и 0.02106. Теперь отношение давлений можно переписать в виде $p^\circ(\text{CrF}_4)/p^\circ(\text{CrF}_5) = a(\text{CrF}_5) \times p^\circ(\text{CrF}_4)/p(\text{CrF}_5)$ и найти разность энтальпий сублимации $\Delta_\nu H^\circ(\text{CrF}_4-\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К})$ по двум измерениям $(9.3 + 11.4)/2 = 10.35 \text{ кДж/моль}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем рекомендовать стандартные энтальпии образования фторидов хрома, целесообразно разобраться с энтальпиями их фазовых переходов. Для фторидов хрома(IV) и хрома(V) выводы, сделанные в [4] на основании данных по давлениям насыщенного пара [10, 20], представляются недостаточно обоснованными, а их отношение к указанным равновесиям неверным.

В [10, 28] отмечается разложение при $\sim 373 \text{ К}$ жидкого CrF_5 с образованием кристаллического CrF_4 . Давление фтора при этом равно $\sim 1 \text{ атм}$ и использовано в [4] для расчета энергии Гиббса ($\Delta_\nu G^\circ(373, \text{ К}) \approx 0$) реакции с участием фторидов хрома(IV) и хрома(V) в конденсированной фазе. Очень малая энергия разрыва связи CrF_4-F пред-

полагает значительный вклад парциального давления фтора в общее и при более низких температурах.

При общем давлении пара, рассчитанном по уравнению (3), возможны два крайних варианта состава насыщенного пара над кристаллическим CrF_5 : $p^\circ(\text{CrF}_5) \gg p(\text{F}_2)$ и $p(\text{F}_2) \gg p^\circ(\text{CrF}_5)$. С учетом этого можно оценить и сравнить термодинамические характеристики равновесий ряда гетерогенных реакций (табл. 5). Их константы равновесия рассчитаны для активностей участников реакций $a \leq 1$, если величины активностей приведены.

Видно, что $\Delta_\nu H^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К}) = \Delta_\nu H^\circ((6), 298.15 \text{ К})$, рассчитанные по 2-му и 3-му законам, не согласуются. В то же время для реакции (10) согласованность энтальпий, полученных из аналогичных расчетов, очень хорошая. Это означает, что в [30] было измерено не давление насыщенного пара CrF_5 , а давление F_2 над системой $\text{CrF}_5(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})$. Активность CrF_4 при этом оказывается ~ 0.01 .

Хорошее согласие наблюдается и для реакций (8), (9). Но в этом случае давление F_2 относится к системе $[\text{CrF}_4(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})]$. Тогда, в соответствии с правилом фаз, CrF_5 как отдельная фаза существовать не может, его активность, рассчитанная по $K^\circ(7)$, составляет только 0.008 (табл. 5). Это приводит к рассогласованию $\Delta_\nu H^\circ((8), 298.15 \text{ К})$ с исходным значением при изменении активности $\text{CrF}_4(\text{к})$ и противоречит экспериментальному факту загрузки в аппаратуру препарата CrF_5 [20].

Таким образом, данных о давлениях насыщенного пара над кристаллическими фторидами хрома(IV) и хрома(V) в литературе нет. В рамках анализа данных [20] возможна только оценка $p^\circ(\text{CrF}_5) \ll p(\text{F}_2) = 0.00479 \text{ атм}$. Чтобы достоверно оценить давление CrF_5 , отношение $p^\circ(\text{CrF}_5)/0.00479$ варьировали в пределах 0.1–0.0001 и проводили расчеты, аналогичные приведенному ниже для отношения 0.001.

Выбранные энтропии фторидов хрома(V) и принятое давление насыщенного пара CrF_5 при 298 К ($4.79 \times 10^{-6} \text{ атм}$) дают $\Delta_\nu S^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К}) = 196.5 \text{ Дж/(моль К)}$ и $\Delta_\nu H^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К}) = 88.9 \text{ кДж/моль}$.

При температуре плавления CrF_5 $p^\circ(\text{CrF}_5, 303 \text{ К}) = 8.66 \times 10^{-6} \text{ атм}$, что приводит к $\Delta_\nu H^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К}) = 84.6 \text{ кДж/моль}$. При постоянстве $\Delta_\nu S^\circ(\text{CrF}_5, T)$ и повышении температуры до 373 К давление возрастает до $6.51 \times 10^{-3} \text{ атм}$. При 374 К активность $\text{CrF}_5(\text{к})$ в этой системе равна 0.021, в сочетании с $p^\circ(\text{CrF}_5) = 7.03 \times 10^{-3} \text{ атм}$ над перегретым $\text{CrF}_5(\text{к})$ получаем $p(\text{CrF}_5, 374 \text{ К}) = 1.48 \times 10^{-4} \text{ атм}$, а из отношения $p(\text{CrF}_4)/p(\text{CrF}_5)$ (см. анализ результатов из [31] в разделе “Фторид

Таблица 5. Характеристики гетерогенных реакций с участием фтора и фторида хрома(V) при 298 К

Реакция	K°	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль К)		$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	
		2 закон	3 закон	2 закон	3 закон
$p^\circ(\text{CrF}_5) = 0.00479$ атм					
$\text{CrF}_5(\kappa) = \text{CrF}_5(\text{r})$ (6)	0.00479	145.1	196.5	56.5	71.8
$\text{Cr}_2\text{F}_9(\kappa) = \text{CrF}_5(\text{r}) + \text{CrF}_4(\kappa)$ (7)	0.00479	145.1	198.0	56.5	72.2
$a(\text{CrF}_4) = 0.01$	4.79×10^{-5}		198.0		93.6
$p(\text{F}_2) = 0.00479$ атм					
$\text{CrF}_4(\kappa) + 1/2\text{F}_2(\text{r}) = \text{CrF}_5(\kappa)$ (8)	14.4	-72.6	-75.8	-28.2	-29.2
$a(\text{CrF}_4) = 0.01$	1440		-75.8		-40.6
$a(\text{CrF}_5) = 0.008$	0.109		-75.8		-17.1
$2\text{CrF}_4(\kappa) + 1/2\text{F}_2(\text{r}) = \text{Cr}_2\text{F}_9(\kappa)$ (9)	14.4	-72.6	-77.2	-28.2	-29.6
$a(\text{CrF}_4) = 0.01$	144000		-77.2		-52.4
$\text{Cr}_2\text{F}_9(\kappa) + 1/2\text{F}_2(\text{r}) = 2\text{CrF}_5(\kappa)$ (10)	14.4	-72.6	-74.3	-28.2	-28.8
T, К					
273	41.0		-74.3		-28.7
294	16.9		-74.3		-28.7
303	12.0		-74.3		-28.7
Среднее арифметическое -28.7					

хрома(IV, V) Cr_2F_9 ”) $p(\text{CrF}_4) = p^\circ(\text{CrF}_4\kappa) = 9.06 \times 10^{-5}$ атм. Отсюда по 3-му закону $\Delta_s H^\circ(\text{CrF}_4, 298.15 \text{ K}) = 100.3$ кДж/моль.

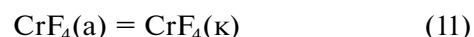
Разность энтальпий сублимации CrF_4 и CrF_5 ($100.3 - 88.9 = 11.4$ кДж/моль) практически совпадает с рассчитанной в разделе “Фторид хрома(IV, V) Cr_2F_9 ” (10.34 кДж/моль).

Общее давление пара над аморфным CrF_4 при- то равным давлению насыщенного пара 3.95×10^{-3} атм при 495 К [11], что соответствует $\Delta_s H^\circ(\text{CrF}_4, \text{a}, 298.15 \text{ K}) = 91.3$ кДж/моль, рассчитанной по 3-му закону термодинамики. Возможный вклад кислорода из продуктов гидролиза $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ устраняется прогревом и откачкой: CrO_2 разлагается при ~ 783 К (см. начало раздела

Таблица 6. Давление (атм) насыщенного пара фторидов хрома(IV) и хрома(V) над различными фазами

T , К	CrF_5	CrF_4
253	8.11×10^{-9} (к)	—
298	4.79×10^{-6} (к)	9.95×10^{-9} (к)
303	8.66×10^{-6} (к, ж)	—
323	—	3.52×10^{-8} (а)
333	—	9.78×10^{-8} (а)
374	6.51×10^{-3} (ж)	4.03×10^{-5} (к)
495	—	3.95×10^{-3} (а)

“Фторид хрома(IV)”). Энтальпия фазового пере- хода CrF_4 при 298.15 К



равна $91.3 - 100.3 = -9.0$ кДж/моль и типична для подобных реакций. Погрешности энтальпий сублимации модификаций фторидов хрома(IV) (± 3.7 (аморфный) и ± 2.7 (кристаллический)) и хрома(V) (± 2.7 кДж/моль) оценены по 3-ему закону термодинамики исходя из возможной ошибки в давлении насыщенного пара при температурах 495, 298 и 303 К соответственно из табл. 6.

Рассчитанные давления насыщенного пара над индивидуальными фторидами хрома с указанием агрегатного состояния приведены в табл. 6.

Такие давления вполне способны обеспечить при 333–373 К перегонку жидкого CrF_5 [19] в охлаждаемый приемник при откачке фтора (молекулярный режим течения пара). С той же целью в [28] CrF_5 испарялся при комнатной температуре. Рассчитанное в данной работе давление образующегося при разложении CrF_5 фтора (0.8 атм) действительно оказывается близким к 1 атм [10, 28].

В [33] напыление в низкотемпературную матрицу для съемки ИК-спектров исследуемых фторидов проводили при давлении пара $\sim 10^{-6}$ атм, в [28] CrF_4 и CrF_5 испарялись при 313–333 и 248–258 К соответственно. Отвечающие этим температурам давления пара (табл. 6) представляются слишком малыми для создания приемлемой плотности потока. Возможно, в [28] такое отли-

Таблица 7. Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования* фторидов хрома в газовой ($-\Delta_f H^\circ(0)$) и конденсированной ($-\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$) фазах

$\text{CrF}_4(\text{тв})$	$\text{CrF}_4(\text{г})$	$\text{CrF}_5(\text{к})$	$\text{CrF}_5(\text{г})$	$\text{CrF}_6(\text{г})$	Данные
1246.8 (к)	1125.1 ± 8.7	1271.7 ± 22.3	1208.6 ± 22.3	≤ 1237.5	[4, 6]**
1246.8 ± 8.2 (к)	—	—	—	—	[12]
—	1066.5 ± 30.0	—	1219.3 ± 50.0	1342.0 ± 50.0	[3]
<u>1193.5 ± 13.1 (а)</u>	<u>1098.9 ± 12.1</u>	<u>1243.8 ± 12.4</u>	<u>1150.5 ± 12.1</u>	<u>1076.9</u>	Наст. работа
<u>1202.5 ± 12.8 (к)</u>					

* Рекомендованные значения подчеркнуты.

** Для расчета энтальпий образования фторидов в [4] использована величина $-\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{к})$ из [6].

чие компенсируется конструкцией испарителя, диаметр инжектора которого равен 4 мм, большей чувствительностью спектрофотометра и продолжительностью напыления.

Выбор отношения $\rho^\circ(\text{CrF}_5)/0.00479 = 0.001$ и следующих из него термодинамических характеристик основан на информации из трех предыдущих абзацев и табл. 7. Полученные результаты являются наиболее приемлемыми для объяснения полуколичественных и качественных данных из всех рассмотренных выше доступных экспериментальных работ.

Рассчитанная в этой работе $\Delta\Delta_f H^\circ((\text{CrF}_3-\text{CrF}_4), \text{г}, 0) = 299.3 \pm 3.3$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_3, \text{г}, 0) = -799.9 \pm 12.1$ кДж/моль [1] и энтальпия сублимации CrF_4 дают $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{г}, 0) = -1099.2 \pm 12.8$, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{к}, 298.15\text{ K}) = -1202.5 \pm 12.8$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{а}, 298.15\text{ K}) = -1193.5 \pm 13.1$ кДж/моль.

Для сравнения в табл. 7 приведены термодинамические характеристики из известных специализированных и наиболее полных справочных изданий и обзорной работы [4].

Обнаружено расхождение для энтальпии образования как аморфного, так и кристаллического фторидов хрома(IV). В упрощенном изложении в [10] определен экзотермический тепловой эффект реакции:



равный 98.7 ± 4.2 кДж/моль. Препарат неопределенной массы, видимо, был того же качества, что и в [10], — частично гидролизованный, с поверхности, коричневого цвета из-за слоя $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$. Поскольку в работе [11] при определении теплового эффекта восстановления CrF_4 водородом был использован образец, загрязненный оксидом $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$, причем наличие этой примеси и ее возможное участие в процессе восстановления не учитывались, полученное значение энтальпии реакции (10) является заниженным. Ввести количественную поправку не представляется возможным. В остальном методика измерений, проведенных в [10], представляется безупречной. Рекомендованную в [4, 6, 12] величину следует

рассматривать как минимальное значение $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{а}, 298.15\text{ K}) \geq -1246.8 \pm 8.2$ кДж/моль.

Алгебраическая сумма энтальпий реакций (1), (10) приводит к $\Delta\Delta_f H^\circ((\text{CrF}_4-\text{CrF}_5), \text{к}, 298.15\text{ K}) = 41.3$ кДж/моль, а с учетом разности энтальпий сублимации CrF_4 и CrF_5 из этой работы $\Delta\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4-\text{CrF}_5), \text{г}, 298.15\text{ K}) = 51.6$ кДж/моль. Последняя величина, пересчитанная к 0 К, дает значения $\Delta_f H^\circ((4), 0) = -49.7 \pm 0.9$ кДж/моль и

$D_0^\circ(\text{CrF}_4-\text{F}) = 127.0 \pm 0.9$ кДж/моль, хорошо согласующиеся с рассчитанными выше по данным [21, 22]. Эти величины соответствуют $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_5), \text{г}, 0) = -1150.5 \pm 8.3$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_5, \text{к}, 298.15\text{ K}) = -1243.8 \pm 8.3$ кДж/моль.

В табл. 8 приведены энергии последовательно разрыва связей в молекулах фторидов хрома, полученные из квантово-механических расчетов и рассчитанные по экспериментальным данным в [1] и в настоящей работе. Целью данной работы не было детальное сравнение всех имеющихся результатов. Были выбраны две [30, 34] из многих публикаций, в которых получены данные для фторидов с максимально различающимися степенями окисления хрома и наиболее согласующиеся с экспериментальными. Результаты наиболее поздней работы [35], в которой рассчитаны средние энергии разрыва связей молекул ScF_3 , TiF_4 , VF_5 и CrF_6 , в табл. 8 не включены. Для фторида хрома(VI) приведена $D_0^\circ = 387.4$ кДж/моль [35], соответствующая $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_6, 0) = -1246.0$, близкая к оценке $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_6, 0) \geq -1237.5$ кДж/моль [4]. И расчетные данные [30], и оценки экспериментальных работ показывают крайнюю терми-

ческую неустойчивость молекулы CrF_6 . $D_0^\circ(\text{CrF}_5-\text{F})$ находится в диапазоне энергий межмолекулярного взаимодействия. Совпадение в пределах погрешностей $D_0^\circ(\text{CrF}_4-\text{F})$ из настоящей работы и работы [30] является подтверждением принятой в [30] модели расчета и позволяет принять величины $D_0^\circ(\text{CrF}_5-\text{F}) = 55.3$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_6, 0) = -1076.9$ кДж/моль в качестве рекомендован-

Таблица 8. Энергии (кДж/моль) разрыва связей $D_0^\circ(\text{CrF}_n\text{--F})$

Cr–F	CrF–F	CrF ₂ –F	CrF ₃ –F	CrF ₄ –F	CrF ₅ –F	Данные
522.7	529.8	479.6	366.1	160.8	≤106.2	[4, 6]
–	–	–	–	123.6	55.3	[30]
484.1	466.9	520.9	369.0	205.0	171.5	[34]
514.1	489.5	422.3	376.6	127.0	–	Наст. работа

* Индексы при формулах означают: к – кристалл; ж – жидкость; г – газ; а – аморфное состояние.

ных, из которых следует, что возможность синтеза газообразного CrF_6 в измеримой концентрации представляется технически весьма проблематичной и вряд ли будет реализована в ближайшем будущем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные и рекомендованные в этой работе стандартные энтальпии образования фторидов хрома более объективно отражают реальность, могут быть включены в базы данных и справочные издания и использоваться в научно-технических расчетах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikitin M.I., Alkhanyan A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 199. [Никитин М.И., Алиханян А.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 204. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020129> <https://doi.org/10.1134/S0036023620020126>
2. Higelin A., Riedel S. // Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds. Berlin: Elsevier, 2017. 561 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803740-9.00019-6>
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения <http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>
4. Ebbinghaus B.B. // Combust. Flame. 1995. V. 101. P. 311. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00215-E](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00215-E)
5. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. изд. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1 и 2. 623 с.
6. Thermochemical properties of inorganic substances / Ed. Barin I. Berlin: Heidelberg, 1977. 861 p.
7. Основные свойства неорганических фторидов / Под ред. Галкина Н.П. М.: Атомиздат, 1975. 400 с.
8. Edwards A.J. // Proc. Chem. Soc. 1963. P. 205.
9. Nikitin M. I., Chilingarov N. S., Alkhanyan A. S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 89. [Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 81. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010058> <https://doi.org/10.31857/S0044457X21070096>
10. Wartenberg H.V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1941. B. 247. P. 135. <https://doi.org/10.1002/zaac.19412470112>
11. Wartenberg H.V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1942. B. 249. P. 100. <https://doi.org/10.1002/zaac.19422490109>
12. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Т. 7. Ч. 1.
13. Clark H.C., Sadana Y.N. // Canad. J. Chem. 1964. V. 42. P. 50. <https://doi.org/10.1139/v64-008>
14. Lutar K., Leban I., Ogrin T. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1992. V. 29. P. 713.
15. Kramer O., Müller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. P. 1969. <https://doi.org/10.1002/zaac.19956211123>
16. Benkicø P., Mazej Z., Zemva B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 8. P. 1398. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8)
17. Handbook of Inorganic Compounds by Dale L. Perry, Second Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2011. 581 p. <https://doi.org/10.1201/b10908>
18. Болталино О.В. Определение термодинамических свойств газообразных фторидов 3d-элементов и их отрицательных ионов методом ионно-молекулярных равновесий. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 180 с.
19. Bougon R., Wilson W.W., Christie K.O. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2286. <https://doi.org/10.1021/ic00208a032>
20. Jacob E., Willner H. // Chem. Ber. 1990. V. 123. P. 1319. <https://doi.org/10.1002/cber.19901230616>
21. Korobov M.V., Savinova L.N., Sidorov L.N. // J. Chem. Thermodyn. 1993. V. 25. № 9. P. 1161. <https://doi.org/10.1006/jcht.1993.1113>
22. Савинова Л.Н. Определение термодинамических характеристик газообразных фторидов с низкой

- энтальпией присоединения фтора. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 147 с.
23. *Осина Е.Л., Чилингаров Н.С., Осин С.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 163. <https://doi.org/10.1134/S0044453719020201>
24. *Сидоров Л.Н., Никулин В.В., Чилингаров Н.С.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1078.
25. *Falconer W., Jones G., Vasile W. et al.* // J. Fluorine Chem. 1974. V. 4. P. 213. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)82515-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)82515-4)
26. *Glemser O., Roesky H., Hellberg K.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1963. V. 2. P. 266. <https://doi.org/10.1002/anie.196302662>
27. *Hope E.C., Jones P.J., Levason W. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985. P. 1443. <https://doi.org/10.1039/DT9850001443>
28. *Jacobs J., Mueller H.S.P., Willner H. et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 5357. <https://doi.org/10.1021/ic00052a008>
29. *Seppelt K.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 1296. <https://doi.org/10.1021/cr5001783>
30. *Schlöder T., Brosi F., Benjamin J. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 5820. <https://doi.org/10.1021/ic500651r>
31. *Edwards A.J., Falconer W.E., Sunder W.A.* // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 1974. P. 541. <https://doi.org/10.1039/DT9740000541>
32. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 310.
33. *Давлятин Д.И.* ИК-спектры и строение фторидов некоторых переходных металлов, изолированных в инертных матрицах. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2000. 130 с.
34. *Vanquickenborne L.G., Vinckier A.E., Pierloot K.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 1305.
35. *Russo V.T., Martin L.R., Hay J.P.* // Theoretical Division. MS B268 Los Alamos National Laboratory Los Alamos. 2018. 19 p.