

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.031;544.032.4

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДОВ ХРОМА.  
II. ВЫСШИЕ ФТОРИДЫ CrF<sub>4</sub>, CrF<sub>5</sub>, CrF<sub>6</sub>

© 2021 г. М. И. Никитин<sup>а</sup>, И. П. Малкерова<sup>а</sup>, Д. Б. Каюмова<sup>а</sup>, А. С. Алиханян<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт 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 Cr<sup>IV</sup>Cr<sup>V</sup>F<sub>9</sub> и оценены энтальпия и энтропия его образования из кристаллических CrF<sub>4</sub> и CrF<sub>5</sub>:  $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К}) = -12.6$  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<sub>4</sub>, CrF<sub>5</sub>, CrF<sub>6</sub>, 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<sub>5</sub> аналогичные достоверные сведения о CrF<sub>6</sub> 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.

<sup>1</sup> 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 <sub>5</sub> –MHal <sub>4</sub>	$\Delta S^\circ$
UF <sub>5</sub> –UF <sub>4</sub>	28.186
TaCl <sub>5</sub> –TaCl <sub>4</sub>	29.288
WCl <sub>5</sub> –WCl <sub>4</sub>	19.246
CrF <sub>5</sub> –CrF <sub>4</sub>	25.6 ± 5.5

### ВЫБОР И ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРИДОВ ХРОМА И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

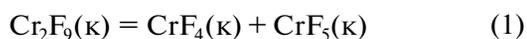
Для удобного изложения и восприятия последующего материала целесообразно предварительно привести информацию о вспомогательных данных, использованных в расчетах.

Термодинамические функции CrF<sub>4</sub>(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  $25.6 \pm 5.5$  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 VF<sub>5</sub> [6], температура плавления которого (321 К) наиболее близка к температуре плавления CrF<sub>5</sub> (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 CrF<sub>4</sub> можно рассматривать как переохлажденный жидкий CrF<sub>4</sub>. Принимая для фторида хрома(IV) энтропию плавления как для фторида титана(IV) [7], для аморфного CrF<sub>4</sub> 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 M<sub>2</sub>F<sub>9</sub> со степенями окисления металла, различающимися на единицу [9].

### Фторид хрома(IV)

Для впервые синтезированного аморфного препарата CrF<sub>4</sub> 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] CrF<sub>4</sub> был темно-зеленого цвета. Рентгенофазовый анализ состаренного в вакууме при 353–373 К препарата показал, что он является аморфным. Различие в окраске объясняется гидролизом CrF<sub>4</sub> на поверхности образца [10] с образованием Cr<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [11]. Следует отметить очень высокую реакционную способность CrF<sub>4</sub> по отношению к воде при относительной инертности ко многим другим реагентам [13].

Известны две кристаллические модификации CrF<sub>4</sub>: 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 FeF<sub>3</sub>–CrF<sub>3</sub> (75 мол. % FeF<sub>3</sub>) 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 CrF<sub>4</sub> (CrF<sub>4</sub><sup>+</sup> : CrF<sub>3</sub><sup>+</sup> : CrF<sub>2</sub><sup>+</sup> : CrF<sup>+</sup> = 10 : 100 : 40 : 10) и CrF<sub>3</sub> (CrF<sub>3</sub><sup>+</sup> : CrF<sub>2</sub><sup>+</sup> : CrF<sup>+</sup> = 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 интерва-

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

Разность энтальпий образования газообразных фторидов железа(II) и железа(III) при 0 К [9] ( $281.7 \pm 2.9$  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) $\text{CrF}_5$

Синтез фторида хрома(V), находящегося в конденсированной фазе, хорошо отработан. Например, в [19] проведено прямое фторирование  $\text{CrF}_3$  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  $\text{CrF}_5$  при 333–373 К в охлаждаемый до 185 К приемник.

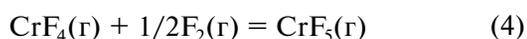
Условия синтеза позволяют считать парциальное давление  $\text{CrF}_5$  близким к давлению насыщенного пара. Измерения в интервале температур 273–294 К манометром с емкостным датчиком (аналог манометра Бурдона) дают зависимость [20]:

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

По 2-му закону,  $\Delta_r S^\circ(\text{CrF}_5, T) = 145.1$  Дж/(моль К),  $\Delta_r H^\circ(\text{CrF}_5, T) = 56.5$  кДж/моль и практически равна  $\Delta_r H^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К})$ . 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)  $2.6 \times 10^{-8}$  атм/(В К). При расчете использовали масс-спектры  $\text{F}_2$  ( $\text{F}_2^+ : \text{F}^+ = 1 : 0.1$ ) [24],  $\text{CrF}_4$  из [18],  $\text{CrF}_5$  ( $\text{CrF}_5^+ : \text{CrF}_4^+ : \text{CrF}_3^+ : \text{CrF}_2^+ = 5 : 100 : 40 : 25$ ) [25] (вклад  $\text{CrF}_3^+$  уменьшен на 45 ед.).

Результаты расчетов характеристик реакции

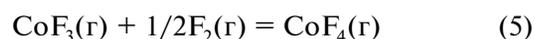


представлены в табл. 3. Интересно, что основным компонентом пара в случае  $\text{CoF}_3$  является  $\text{F}_2$ , а  $\text{Cr} - \text{CrF}_4$ . Для реакции

**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  $78.5 \pm 12.9$  и  $-41.6 \pm 1.3$  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]  $\text{CrF}_6$  отнесен к неизвестным гексафторидам, таким как  $\text{PdF}_6$ ,  $\text{AgF}_6$  и  $\text{AuF}_6$ .

**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)–TbF<sub>4</sub>(к)

№	T, К	$i$ [21]			$p$			$K^\circ (T) \times 10^3$	$\Delta_r H^\circ(0)$
		CrF <sub>5</sub> <sup>+</sup>	CrF <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CrF <sub>5</sub> × 10 <sup>8</sup>	CrF <sub>4</sub> × 10 <sup>5</sup>	F <sub>2</sub> × 10 <sup>7</sup>		
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 × 10<sup>5</sup> Па.**Таблица 4.** Окраска препаратов фторидов хрома

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

**Фторид хрома(IV,V) Cr<sub>2</sub>F<sub>9</sub>**

Существование соединения состава Cr<sub>2</sub>F<sub>9</sub> 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 CrF<sub>4</sub> 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 CrF<sub>6</sub>, можно допустить образование неизвестного кристаллического вещества промежуточного состава Cr<sub>2</sub>F<sub>9</sub> красного цвета, а желтым веществом является CrF<sub>5</sub>(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 CrF<sub>5</sub>, 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  $\text{CrF}_5$  и  $\text{CrF}_4$  соответственно. Однако наблюдается явный избыток молекулярного иона в масс-спектре  $\text{CrF}_4$  по сравнению с данными [18, 21, 22]. Рассматривая долю этого иона как суммарную, с вкладом из молекул  $\text{CrF}_5$ , 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  $\text{CrF}_4$  в рассчитанном отношении равно давлению насыщенного пара.

Аналогичные измерения выполнены в [25] и хорошо согласуются с полученными в [31]. Масс-спектр насыщенного пара образца  $\text{CrF}_5$  при 298 К совпал, а в масс-спектре при 363 К есть ион  $\text{CrF}_4^+$ , 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  $\text{CrF}_5$  с образованием кристаллического  $\text{CrF}_4$ . 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  $\text{CrF}_4-\text{F}$  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  $\text{CrF}_5$ :  $p^\circ(\text{CrF}_5) \gg p(\text{F}_2)$  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  $\text{CrF}_5$ , а давление  $\text{F}_2$  над системой  $\text{CrF}_5(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})$ . Активность  $\text{CrF}_4$  при этом оказывается  $\sim 0.01$ .

Хорошее согласие наблюдается и для реакций (8), (9). Но в этом случае давление  $\text{F}_2$  относится к системе  $[\text{CrF}_4(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})]$ . Тогда, в соответствии с правилом фаз,  $\text{CrF}_5$  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  $\text{CrF}_5$  [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  $\text{CrF}_5$ , 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  $\text{CrF}_5$  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  $\text{CrF}_5$   $p^\circ(\text{CrF}_5, 303 \text{ К}) = 8.66 \times 10^{-6} \text{ атм}$ , 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	$K^\circ$	$\Delta_r S^\circ$ , 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
$a(\text{CrF}_4) = 0.01$	$4.79 \times 10^{-5}$		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
<b><math>\text{Cr}_2\text{F}_9(\kappa) + 1/2\text{F}_2(\text{r}) = 2\text{CrF}_5(\kappa)</math> (10)</b>	<b>14.4</b>	<b>-72.6</b>	<b>-74.3</b>	<b>-28.2</b>	<b>-28.8</b>
<b><math>T</math>, К</b>					
273	41.0		-74.3		-28.7
294	16.9		-74.3		-28.7
303	12.0		-74.3		-28.7
<b>Среднее арифметическое -28.7</b>					

хрома(IV, V)  $\text{Cr}_2\text{F}_9$ ”)  $p(\text{CrF}_4) = p^\circ(\text{CrF}_4\kappa) = 9.06 \times 10^{-5}$  атм. Отсюда по 3-му закону  $\Delta_s H^\circ(\text{CrF}_4, 298.15 \text{ K}) = 100.3$  кДж/моль.

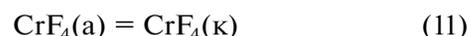
Разность энтальпий сублимации  $\text{CrF}_4$  и  $\text{CrF}_5$  ( $100.3 - 88.9 = 11.4$  кДж/моль) практически совпадает с рассчитанной в разделе “Фторид хрома(IV, V)  $\text{Cr}_2\text{F}_9$ ” (10.34 кДж/моль).

Общее давление пара над аморфным  $\text{CrF}_4$  при- то равным давлению насыщенного пара  $3.95 \times 10^{-3}$  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:  $\text{CrO}_2$  разлагается при  $\sim 783$  К (см. начало раздела

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

$T$ , К	$\text{CrF}_5$	$\text{CrF}_4$
253	$8.11 \times 10^{-9}$ (к)	—
298	$4.79 \times 10^{-6}$ (к)	$9.95 \times 10^{-9}$ (к)
303	$8.66 \times 10^{-6}$ (к, ж)	—
323	—	$3.52 \times 10^{-8}$ (а)
333	—	$9.78 \times 10^{-8}$ (а)
374	$6.51 \times 10^{-3}$ (ж)	$4.03 \times 10^{-5}$ (к)
495	—	$3.95 \times 10^{-3}$ (а)

“Фторид хрома(IV)”). Энтальпия фазового пере- хода  $\text{CrF}_4$  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) ( $\pm 3.7$  (аморфный) и  $\pm 2.7$  (кристаллический)) и хрома(V) ( $\pm 2.7$  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  $\text{CrF}_5$  [19] в охлаждаемый приемник при откачке фтора (молекулярный режим течения пара). С той же целью в [28]  $\text{CrF}_5$  испарялся при комнатной температуре. Рассчитанное в данной работе давление образующегося при разложении  $\text{CrF}_5$  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]  $\text{CrF}_4$  и  $\text{CrF}_5$  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)	$1125.1 \pm 8.7$	$1271.7 \pm 22.3$	$1208.6 \pm 22.3$	$\leq 1237.5$	[4, 6]**
$1246.8 \pm 8.2$ (к)	—	—	—	—	[12]
—	$1066.5 \pm 30.0$	—	$1219.3 \pm 50.0$	$1342.0 \pm 50.0$	[3]
<u><math>1193.5 \pm 13.1</math> (а)</u>	<u><math>1098.9 \pm 12.1</math></u>	<u><math>1243.8 \pm 12.4</math></u>	<u><math>1150.5 \pm 12.1</math></u>	<u><math>1076.9</math></u>	Наст. работа
<u><math>1202.5 \pm 12.8</math> (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  $\text{CrF}_4$  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  $98.7 \pm 4.2$  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  $\text{CrF}_4$  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  $\text{CrF}_4$  и  $\text{CrF}_5$  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  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{VF}_5$  и  $\text{CrF}_6$ , 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  $\text{CrF}_6$ .  $D_0^\circ(\text{CrF}_5-\text{F})$  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 <sub>2</sub> –F	CrF <sub>3</sub> –F	CrF <sub>4</sub> –F	CrF <sub>5</sub> –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  $\text{CrF}_6$  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

- Nikitin M.I., Alikhanyan 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>
- 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>
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения <http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>
- 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)
- 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.
- Thermochemical properties of inorganic substances / Ed. Barin I. Berlin: Heidelberg, 1977. 861 p.
- Основные свойства неорганических фторидов / Под ред. Галкина Н.П. М.: Атомиздат, 1975. 400 с.
- Edwards A.J.* // Proc. Chem. Soc. 1963. P. 205.
- Nikitin M. I., Chilingarov N. S., Alikhanyan 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>
- Wartenberg H.V.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1941. B. 247. P. 135. <https://doi.org/10.1002/zaac.19412470112>
- Wartenberg H.V.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1942. B. 249. P. 100. <https://doi.org/10.1002/zaac.19422490109>
- Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Т. 7. Ч. 1.
- Clarck H.C., Sadana Y.N.* // Canad. J. Chem. 1964. V. 42. P. 50. <https://doi.org/10.1139/v64-008>
- Lutar K., Leban I., Ogrin T. et al.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1992. V. 29. P. 713.
- Kramer O., Müller B.G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. P. 1969. <https://doi.org/10.1002/zaac.19956211123>
- 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)
- Handbook of Inorganic Compounds by Dale L. Perry, Second Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2011. 581 p. <https://doi.org/10.1201/b10908>
- 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.
- Bougon R., Wilson W.W., Christie K.O.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2286. <https://doi.org/10.1021/ic00208a032>
- Jacob E., Willner H.* // Chem. Ber. 1990. V. 123. P. 1319. <https://doi.org/10.1002/cber.19901230616>
- 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>
- 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.