

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.031,544.032.4

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДОВ ХРОМА.
I. НИЗШИЕ ФТОРИДЫ CrF, CrF₂, CrF₃

© 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 16.02.2021 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Проведен детальный анализ совокупности экспериментальных данных с учетом наиболее поздних работ о газовых и гетерогенных равновесиях реакций с участием низших фторидов хрома. Объяснены причины расхождения полученных в них величин одинаковых термодинамических характеристик соединений. Результаты анализа представлены в виде уточненных энтальпий образования кристаллических и газообразных соединений: $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}, \text{г}, 0) = -42.5 \pm 15.1$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -780.7 \pm 2.5$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{г}, 0) = -454.7 \pm 4.6$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1146.7 \pm 4.2$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_3, \text{г}, 0) = -799.9 \pm 12.1$ кДж/моль. Подтверждена возможность образования кристаллического Cr₂F₅ при восстановлении CrF₃(к).

Ключевые слова: 3d-элементы, эффузионный метод, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044457X21070096

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на важность свойств низших фторидов, например для оценки свойств хромистых сталей в аппаратах, работающих при высоких температурах в агрессивных средах, в последние десятилетия они экспериментально не уточнялись и даже не пересматривались.

Представленный в [1] выбор термодинамических характеристик низших фторидов хрома(I)–(III) можно рассматривать как сжатый обзор экспериментальных работ, опубликованных до 1988 г. Наиболее полный и подробный анализ с учетом результатов более новых исследований проведен в [2].

Характерной чертой работ [1, 2] является стремление включить в базу данных для выбора рекомендованных величин максимальное число значений этих величин из оригинальных работ. Часто их значительные расхождения не объясняются и маскируются большими погрешностями, которые рассматриваются как случайные, хотя при этом не исключен и значительный вклад систематической составляющей, а иногда являются экспертными оценками. В некоторой степени такой подход носит формальный характер и приводит к увеличению итоговой погрешности. Причиной является использование только заключительных (в лучшем случае промежуточных) результатов оригинальных работ. Часто это связано с недостатком информации о методике экс-

перимента и объективными трудностями интерпретации получаемых первичных данных. Практически это означает, что целесообразнее рекомендовать надежный (даже менее точный) результат одной работы, чем десяти других с необъясненными причинами расхождения конечных результатов.

В настоящей работе основное внимание уделено как раз первичным экспериментальным данным и отнесению их к равновесиям различных реакций, протекание которых возможно в конкретном опыте, и определены термодинамические характеристики молекул, позволяющие количественно оценить их термическую устойчивость и реакционную способность.

Для обработки данных о газовых и гетерогенных равновесиях, полученных по 3-му закону термодинамики, использовали термодинамические функции участников равновесий из работ [1, 3]. Приведенные погрешности полученных энтальпий реакций, фазовых переходов и образования веществ соответствуют 95%-ному доверительно-му интервалу средних значений.

АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

Фторид хрома(II)а

Равновесия реакций с участием кристаллического дифторида хрома исследовали методом ЭДС [4, 5]. Их энтальпии использовали в настоя-

шей работе для расчета рекомендованных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{к}, 0) = -780.0 \pm 2.5$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -780.7 \pm 2.5$ кДж/моль (средневзвешенное значение). Здесь и далее индексы к, ж, г при формулах означают: к – кристалл; ж – жидкость; г – газ. Подробности выбора приведены в [2].

Давление насыщенного пара CrF_2 было определено в [6, 7] эффузионным методом с масс-спектрометрическим определением его состава. В обеих работах была использована электронная ионизация, причем и в [6], и в [7] были сняты кривые эффективности ионизации и определены энергии появления ионов. Несмотря на максимальное сходство экспериментальных методик, были получены различающиеся на порядок величины. Заниженное давление в [6] объясняется в [7] уменьшением активности CrF_2 из-за взаимодействия препарата дифторида хрома с материалом эффузионной камеры танталом. О взаимодействии можно судить по его продуктам [6]: 1) в масс-спектре электронной ионизации помимо ионов Cr^+ , CrF^+ и CrF_2^+ в небольших количествах присутствует ион TaF_4^+ из молекулы TaF_5 ; 2) в паре обнаружен атомарный хром. Однако в [1] на основании только качественного замечания о малой доле ионов хрома в суммарном масс-спектре ионов категорически утверждается, что заметного понижения активности фторида хрома(II) не происходит.

Данных, приведенных в [6], недостаточно для точных расчетов равновесий реакций с участием TaF_5 , поэтому проиллюстрируем возникшую ситуацию на похожем примере испарения фторида железа(II) [8]. В [8], как и в [6], те же авторы, используя тот же метод и то же экспериментальное оборудование, установили малую долю ионов TaF_4^+ в суммарном масс-спектре, но получили сильно завышенную энтальпию сублимации FeF_2 . Следует отметить, что при выборе энтальпии сублимации FeF_2 в [1] эти результаты не учитывались.

И все же количественная оценка взаимодействия фторида хрома(II) и тантала возможна. Рассмотрим равновесие реакции:



При расчете термодинамических характеристик реакции (1) использовали данные [9] для TaF_5 и данные [10] для $\text{Ta}(\text{к})$ и $\text{Cr}(\text{к})$. Последняя из полученных характеристик – $\Delta_f H^\circ(1), 298 \text{ К}) = -1356.7$ кДж/моль; $\Delta_f \Phi^\circ(1), 1100 \text{ К}) = -644.7$ Дж/моль К; $\Delta_f G^\circ(1), 1100 \text{ К}) = -2065.9$ кДж/моль – означает, что восстановление фторида хрома(II) танталом идет до металлического хрома при практически полном расходе-

вании одного из исходных реагентов, несмотря на то что $\Delta_f G^\circ(1)$ является сильно отрицательной величиной.

Приведенные факты и расчеты убедительно показывают, что тантал непригоден для изготовления эффузионных камер, предназначенных для исследования даже устойчивых фторидов, из-за исключительной термодинамической устойчивости легколетучего пентафторида.

В работе [7] проводилось исследование испарения фторида хрома(II) из молибденовой, хромовой и платиновой эффузионных камер в интервале температур 1030–1280 К. Прежде всего следует отметить принципиальное отличие масс-спектра насыщенного пара, который оказался более сложным, чем в [6]. Его количественная расшивка по кривым эффективности ионизации показала присутствие в паре молекул CrF_2 (основной компонент), CrF_3 и CrF . Примеры приведены в табл. 1. Одинаковые масс-спектры пара из молибденовой и хромовой камер указывают на инертность их материала по отношению к фториду хрома(II) и его диспропорционирование на трифторид, монофторид и кристаллический хром с единичной активностью. Из-за хорошей растворимости хрома в платине его активность оказывается меньше единицы и доля CrF_3 в паре возрастает. Очевидно, тантал является настолько сильным восстановителем, что молекулы CrF_2 гибнут на его поверхности, намного превышающей площадь эффузионного отверстия, превращаясь в CrF и хром. Это приводит к уменьшению потока молекул CrF_2 из камеры, несмотря на сохранение постоянства активности кристаллического CrF_2 , близкого к единице. Внешне же создается видимость снижения активности CrF_2 из-за неустановления в системе гетерогенных равновесий. Дополнительная информация приведена в разделах “Фторид хрома(I)” и “Фторид хрома(III)”.

Энтальпия сублимации фторида хрома(II) рассчитана нами с использованием температурной зависимости давления насыщенного пара из [7]:

$$\begin{aligned} \lg p^\circ(\text{CrF}_2)[\text{атм}] = \\ = -(16760 \pm 200)/T + (9.06 \pm 0.1) \quad (2) \\ (1042-1160 \text{ К}). \end{aligned}$$

По 2-му закону $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, 0) = 335.9 \pm 4.3$ кДж/моль, по 3-му закону – 325.4 ± 3.8 кДж/моль. Последняя величина и принятая в этой работе $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{к}, 0)$ дает $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{г}, 0) = -454.6 \pm 4.6$ кДж/моль.

Для жидкого фторида хрома(II) в [7] приведено уравнение:

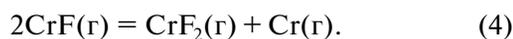
$$\lg p^\circ(\text{CrF}_2, \text{ж}) [\text{атм}] = - (15080 \pm 590)/T + (7.48 \pm 0.2) \quad (3)$$

(1170–1280 К).

Соответствующая энтальпия испарения, рассчитанная по 2-му закону, равна $\Delta_v H^\circ(\text{CrF}_2, 0) = 306.3 \pm 11.3$, по 3-му закону – 323.1 ± 11.3 кДж/моль. Энтальпия плавления CrF_2 (2.3 кДж/моль, 3-ий закон) явно мала, очевидно, она имеет большую погрешность и нуждается в уточнении. Величина $\Delta_m H^\circ(\text{CrF}_2) = 48$ кДж/моль, использованная в [1], представляется более предпочтительной.

Фторид хрома(I)

Для увеличения парциального давления CrF в насыщенном паре CrF_2 в [6] исследована система $\text{CrF}_2\text{—Cr}$. В остальном, за исключением температурного интервала, методика и условия измерений были такими же, как при определении давления насыщенного пара CrF_2 . Константу равновесия реакции



$$K^\circ(4) = \frac{i(\text{CrF}_2^+)i(\text{Cr}^+)}{i(\text{CrF}^+)^2} \frac{\sigma(\text{CrF})^2}{\sigma(\text{CrF}_2)\sigma(\text{Cr})}$$

рассчитывали по парциальным давлениям компонентов газовой фазы над системой $\text{CrF}_2(\text{к})\text{—Cr}(\text{к})$, сублимирующей из танталовой эффузионной камеры, по формуле:

$$p = kiT/\sigma, \quad (5)$$

где i – ток молекулярного иона, измеренный при энергиях ионизирующих электронов, на 5 эВ больше энергии ионизации; k – коэффициент чувствительности прибора; T – температура; σ – полное сечение ионизации молекулы.

Первичные экспериментальные данные в виде ионных токов в относительных единицах (две точки в относительных единицах) при неуказанных температурах, взятые с рис. 1 и 3 работы [6], представлены в табл. 2 совместно с $K^\circ(4)$.

Видно, что добавка металлического хрома к фториду хрома(II) не только не увеличила, но даже уменьшила парциальное давление CrF по сравнению с CrF_2 (табл. 1). При температурах опыта в системе Cr—Ta существует соединение Cr_2Ta и твердые растворы [11]. Это может приводить к заметным и даже большим ошибкам при априорном выборе активностей компонентов конденсированной фазы. В данном случае произошло уменьшение активности тантала и, соответственно, уменьшение его восстановительной способности.

Таблица 1. Масс-спектры насыщенного пара CrF_2 , $T = 1100$ К, $E_{\text{иониз}} = 60$ эВ

Материал эффузионной камеры	CrF_3^+	CrF_2^+	CrF^+	Cr^+
Тантал [6, рис. 1]*	–	1.0	9	1.4
Молибден [7]	0.031	1.0	1.6	0.45
Хром [7]	0.031	1.0	1.6	0.45
Платина [7]	0.23	1.0	0.35	0.19

* Энергия ионизирующих электронов 25 эВ.

Таблица 2. Ионные токи (относительные единицы) и $K^\circ(4)$ с рис. 1, 3 [6]

Конденсированная фаза	CrF_2^+	CrF^+	Cr^+	$K^\circ(4)$
CrF_2 , рис. 1	397	46.9	15.6	2.7
$\text{CrF}_2\text{—Cr}$, рис. 3	1737	74.9	5.99	1.8

Как отмечено в [1], проблема расчета энтальпии реакции (4) состоит в том, что константы ее равновесия в табл. 2 совершенно не соответствуют величинам, приведенным авторами [6] в табл. 3, ни при каких температурах. В настоящей работе данный факт рассмотрен более подробно.

Ограниченный качественный объем исходного материала не дает возможности объяснить это расхождение. Как нулевое приближение для всего температурного интервала принята среднеарифметическая величина $K^\circ(4)$ из табл. 2. Это соответствует $\Delta_r S^\circ(4) T = 6.6$ (рассчитано по 2-му закону по данным из табл. 3), которая не согласуется с расчетной величиной -17.8 Дж/моль К при 1300 К по 3-му закону. Попытки уточнить результаты введением учета температурной зависимости $K^\circ(4)$ в пределах температурного интервала не приводят к существенным изменениям.

Использование определенных в [6] значений энергии появления ионов хрома и его фторидов для расчетов энтальпий реакций нецелесообразно из-за больших погрешностей (± 0.3 эВ).

Другие равновесия реакций с участием CrF рассмотрены в разделе “Фторид хрома(II)б”.

Фторид хрома(III)

Две работы по определению энтальпии образования кристаллического фторида хрома(III), проанализированные в [1], дают плохо согласующиеся результаты. Усреднять их вряд ли целесообразно, поэтому окончательный выбор можно будет сделать на основании дополнительной информации из рассмотренных в этой работе материалов.

Таблица 3. Константы равновесия и энтальпия (кДж/моль) реакции (4) [6]

T, К	lgK°(4)	–Δ _r H°((4), 0)	K°(4)	–Δ _r H°((4), 0)
	[6]	по данным [6]	наст. работа	
1259	1.530	68.2	2.2	39.6
1286	1.696	73.6	2.2	40.3
1307	1.596	72.1	2.2	40.8
1269	1.839	76.2	2.2	39.8
1272	1.681	72.5	2.2	39.9
1290	1.668	73.1	2.2	40.4
1294	1.303	64.3	2.2	40.5
1317	1.311	65.4	2.2	41.0
Среднее арифметическое		70.7 ± 4.2		40.3 ± 0.5

Давление насыщенного пара CrF₃ было определено в [12] в температурном интервале 906–1058 К и приведено в виде уравнения:

$$\begin{aligned} \lg p^\circ(\text{CrF}_3)[\text{атм}] &= \\ &= -(12640 \pm 120)/T + (7.20 \pm 0.12). \end{aligned} \quad (6)$$

Использована та же методика и аппаратура, что и при исследовании CrF₂(к) в [6] (см. выше). Взаимодействие с материалом эффузионной камеры (танталом) не отмечено. В паре присутствовал только мономер CrF₃, что позволило проводить измерения при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Кроме трифторида хрома в [12] измерено давление насыщенного пара фторидов железа(III) и марганца(III).

Аналогичные измерения были выполнены в [7] при испарении фторида хрома(III) из платиновой эффузионной камеры:

$$\begin{aligned} \lg p^\circ(\text{CrF}_3)[\text{атм.}] &= \\ &= -(16580 \pm 600)/T + (9.80 \pm 0.15) \end{aligned} \quad (7)$$

в интервале температур 1040–1160 К.

Прежде всего обращают на себя внимание относительно низкие температуры измерений при сравниваемых давлениях CrF₃: 906 К при 1.8×10^{-7} атм. [12] и 1040 К при 7.2×10^{-7} атм. [7]. При одинаковой температуре, например 1050 К, данные [12] и [7] расходятся в 14.2 раза. Объяснение этого явления в [1] не дано и при выборе энтальпии сублимации предложена величина Δ_sH°(CrF₃, 0) = 330.0 ± 15.0 кДж/моль. Однозначно прокомментировать такой выбор невозможно. Более подробно этот вопрос рассмотрен в [13], но сводится только к обоснованию погрешности.

Тем не менее существует простое и разумное объяснение результатов [12] – большая систематическая погрешность измерения температуры, а именно ее занижение. Эта погрешность определяется не возможным градиентом температуры

по эффузионной камере (единицы К) или другими факторами, вносящими отклонения такого же порядка, и составляет десятки К. Точно указать, из-за чего это произошло, невозможно, но причина чисто техническая: состояние термпары, ее контакта с камерой, полярность ее соединения с выводами из испарителя, неисправность системы измерения и т.п.

Обоснованием этого предположения является практически полное испарение фторида марганца(III) с разложением до дифторида, рассмотренное в [14], и рекордно высокое давление насыщенного пара фторида железа(III), больше нигде не подтвержденное. В [1] надежность полученных результатов основана на совпадении величин энтальпий и энтропий сублимации FeF₃, рассчитанных по 2-му и 3-му законам. Однако этот часто используемый в литературе критерий не абсолютен. Согласие результатов обработки по 2-му и 3-му законам является необходимым, но недостаточным условием, подтверждающим правильность исходных данных и рассчитанных с их использованием термодинамических характеристик. Искусственное увеличение температур измерения на 70–100 К заметно увеличивает расчетную величину Δ_sH°(FeF₃, T), а согласие разных методов расчетов практически не меняет.

В настоящей работе для фторида хрома(III) получены: по 2-му закону величина Δ_sH°(CrF₃, 0) = 335.9 ± 11.5 кДж/моль, по 3-му закону величина 343.4 ± 11.5 кДж/моль, рассчитанные по уравнению (7) [7].

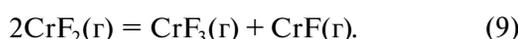
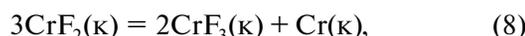
Фторид хрома(II)б

В разделе “Фторид хрома(II)а” рассмотрено испарение фторида хрома(II) из молибденовой и хромовой камер (табл. 1) [7]. Его диспропорционирование с образованием трех фторидов в газовой фазе и существование в конденсированной

Таблица 4. Ионные токи $\Sigma I^+(i)$, константы равновесия и энтальпии (кДж/моль) реакций (8), (9)

T, К	$\Sigma I^+(i)$, В [7]			$a(\text{CrF}_3)$ $\times 10^3$	$K^0(8)$ $\times 10^6$	$\Delta_r H^0((8),$ 298.15 К)	$K^0(9)$ $\times 10^3$	$\Delta_r H^0((9), 0)$
	CrF	CrF ₂	CrF ₃					
1139	0.21	1.51	0.025	1.83	3.35	53.9	2.35	61.7
1245	2.23	16.51	0.5	2.03	4.12	51.6	4.18	60.9
1179	1.62	39.43	0.74	2.10	4.41	52.8	0.787	74.4
1219	0.48	12.49	0.83	4.73	2.24	36.5	2.61	64.5
1235	0.52	16.42	0.59	2.46	6.07	48.4	1.16	73.6

фазе CrF₂ (возможно, жидкий) и Cr позволяют рассмотреть равновесия двух реакций:



При $a(\text{Cr}) = a(\text{CrF}_2) = 1$ константы равновесия этих реакций можно записать в следующем виде:

$$K_p(8) = \frac{a^2(\text{CrF}_3)a(\text{Cr})}{a^3(\text{CrF}_2)} =$$

$$= a^2(\text{CrF}_3) = \left(\frac{p^0(\text{CrF}_2)i(\text{CrF}_3)\sigma(\text{CrF}_2)}{p^0(\text{CrF}_3)i(\text{CrF}_2)\sigma(\text{CrF}_3)} \right)^2,$$

$$K_p(9) = \frac{i(\text{CrF}_3)i(\text{CrF})}{i(\text{CrF}_2)^2} \frac{\sigma(\text{CrF}_2)^2}{\sigma(\text{CrF}_3)\sigma(\text{CrF})}.$$

Выбор этих реакций обусловлен независимостью расчета их констант равновесия от константы чувствительности прибора. Для первых двух измерений константы равновесия рассчитывали по молекулярным ионам при энергиях электронов, на 4 эВ превышающих энергии ионизации, в остальных случаях – по расшифрованным с использованием индивидуальных масс-спектров суммарных ионных токов. Предполагалось, что температура плавления CrF₂ ниже 1180 К, поэтому давление насыщенного пара рассчитывалось, соответственно, по уравнениям (2) и (3). Результаты представлены в табл. 4.

Средняя арифметическая величина $\Delta_r H^0((8), 298.15 \text{ К}) = 48.7 \pm 6.8$, $\Delta_r H^0((9), 0) = 67.0 \pm 6.2$ кДж/моль. С принятыми энтальпиями образования кристаллического фторида хрома(II) и реакции (8) получено значение $\Delta_r H^0(\text{CrF}_3, \text{к}, 0) = -1143.5 \pm 4.2$ и $\Delta_r H^0(\text{CrF}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1146.7 \pm 4.2$ кДж/моль.

При исследовании насыщенного пара систем Cr–CrF₃ и Cr–VF₃ в работе [15] эффузионным методом с масс-спектрометрическим анализом состава пара были обнаружены молекулы CrF₃, CrF₂ и CrF. Последние идентифицированы по остаточному масс-спектру после вычитания из суммарного масс-спектра индивидуальных масс-

спектров CrF₃, CrF₂, полученных в этой же работе. Действительно, проведение этой процедуры дает для CrF (табл. 2 в [15]) отношение $i(\text{CrF}^+)/i(\text{Cr}^+) = 0.78 \pm 0.39$, близкое к 0.6 [7]. Пересчет с принятыми в данной работе термодинамическими функциями дает величину $\Delta_r H^0((9), 0) = 47 \pm 9$, практически согласующуюся в пределах погрешностей с найденной по данным [7].

Окончательный выбор энтальпий образования низших фторидов хрома(I)–(III) сделан ниже.

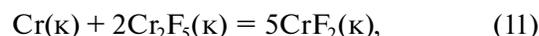
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отмеченные в разделах “Фторид хрома(II)” и “Фторид хрома(I)” недостатки работы [6] делают нецелесообразным использование извлеченной из нее информации для определения энтальпий образования CrF₂ и CrF. Для кристаллического CrF₃ принята энтальпия образования из данной работы $\Delta_r H^0(\text{CrF}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1146.7 \pm 4.2$ кДж/моль. Эта величина очень хорошо согласуется с полученной в [16, 1] при исследовании равновесия реакции:



методом переноса (-1145 ± 11 кДж/моль) и заметно отличается от найденной методом э.д.с. [17, 1] (-1167.8 ± 8.0 кДж/моль) по реакции (8). Рассчитанная в настоящей работе по данным [7] энтальпия сублимации CrF₃ дает значение $\Delta_r H^0(\text{CrF}_3, \text{к}, 0) = -799.9 \pm 12.1$ кДж/моль.

Заниженная в [17] величина энтальпии образования кристаллического фторида хрома(III) может быть следствием образования промежуточного продукта восстановления – Cr₂F₅. Термодинамические свойства аналогичных соединений подробно рассмотрены в [18]. При этом потенциалобразующей оказывается реакция:



для которой приведенный термодинамический потенциал такой же, как для реакции (8). Учет этого приводит к увеличению энтальпии образования CrF₃(к) на 10–15 кДж/моль и сокращению

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования* (кДж/моль) фторидов хрома в газовой ($-\Delta_f H^\circ(0)$) и конденсированной ($-\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$) фазах

CrF	CrF ₂ (к)	CrF ₂	CrF ₃ (к)	CrF ₃	Данные
-18.5 ± 10.1	778.2	434.0 ± 12.4	1173.2	836.1 ± 14.4	[2, 19]**
-33.4 ± 42	775.3 ± 12.6	414.6 ± 17.6	1159.0 ± 4.2	906.2 ± 13.4	[20]
-11.6 ± 10.2	780 ± 5	439.3 ± 15.8	1160.0 ± 10.0	826.8 ± 18.0	[1]
<u>42.5 ± 15.1</u>	<u>780.7 ± 2.5</u>	<u>454.7 ± 4.6</u>	<u>1146.7 ± 4.2</u>	<u>799.9 ± 12.1</u>	Наст. работа

* Рекомендованные величины подчеркнуты.

** Для расчета энтальпий образования газообразных фторидов в [2] использованы данные [19], выделенные курсивом.

расхождения данных [16, 17] до определяемых погрешностями.

Теперь становится возможным по энтальпии реакции (9) найти $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}, \text{г}, 0) = -42.5 \pm \pm 15.1$ кДж/моль. Эта величина и принята в качестве рекомендованной.

Наиболее объективной оценкой $K^\circ(4)$, по первичным экспериментальным данным [6], является $K^\circ(4, T) = 2.2$ и соответствующая ей $\Delta_f H^\circ(4, 0) = -40.3$ кДж/моль. При этом величина $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}, \text{г}, 0) = -10.0$ кДж/моль оказывается ближе к рекомендованной. Еще ближе она оказывается, если приведенные в [6] величины $\lg K^\circ(4)$ относятся к обратной реакции. В этом случае $\Delta_f H^\circ(4, 0) = 7.1 \pm \pm 3.5$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}, \text{г}, 0) = -33.7$ кДж/моль.

Ограниченный объем первичных экспериментальных данных в [15] не позволяет провести расшифровку суммарных масс-спектров пара других систем, например CrF₃–Cr–ScF₃ (см. предыдущий раздел), и индивидуального CrF₂ с целью однозначного установления величин вклада ионных токов из молекул CrF. Если в [7] для этого применялась ионизация электронами с энергией, незначительно превышающей энергию ионизации CrF, то для данных [15] можно использовать только статистическую обработку.

Основанные на данных из [7] и приведенные в литературе рекомендованные величины энтальпий образования низших фторидов хрома представлены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендованные величины позволяют объяснить термическое поведение фторидов хрома и возможность проведения некоторых процедур с ними, могут быть использованы в научно-технических расчетах и включены в справочные издания.

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. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения (2004). <http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/>
2. *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)
3. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1 и 2. 623 с.
4. *Вечер Р.А., Вечер А.А., Зильберман Т.Б.* // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1975. Т. 11. № 8. С. 1520.
5. *Резухина Т.Н., Горшкова Т.И., Цветков А.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 8. С. 1887.
6. *Kent R.A., Margrave J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 16. P. 3582. <https://doi.org/10.1021/ja01094a010>
7. *Малкерова И.П., Алиханян А.С., Первов В.С. и др.* // Журн. неорганич. химии. 1979. Т. 24. № 12. С. 3191.
8. *Kent R.A., Margrave J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 21. P. 4754. <https://doi.org/10.1021/ja00949a016>
9. *Lau K.H., Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71 № 4. P. 1572. <https://doi.org/10.1063/1.438482>
10. JANAF <https://janaf.nist.gov/>
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1–3. 996 с.

12. *Zmbov K.F., Margrave J.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 673.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80322-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80322-1)
13. *Гусаров А.В.* // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 318.
14. *Никитин М.И., Раков Э.Г., Цирельников В.В., Хаустов С.В.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1154.
15. *Болталиня О.В., Борщевский А.Я., Сидоров Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 884.
16. *Jellinek K., Rudat A.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1928. В. 175. № 4. S. 281.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19281750120>
17. *Tanaka H., Yamaguchi A., Moriama J.* // J. Jpn. Inst. Met. 1971. V. 35. № 12. P. 1161.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.35.12_1161
18. *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>
19. Thermochemical properties of inorganic substances / Ed. Barin I. N.Y.: Springer, 1977. 861 p.
20. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Т. 7. Ч. 1. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>