

СОЗДАНИЕ АППАРАТУРЫ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ СРОДСТВОМ К ЭЛЕКТРОНУ

Борщевский А.Я., Кузнецов С.В., Рудный Е.Б., Чилингаров Н.С.,
Красулин С.В.

А Н Н О Т А Ц И Я

Общая постановка задачи. С 1968г. в литературе стали появляться сведения о соединениях, обладающих сродством к электрону более высоким, чем у атомов фтора и хлора (3,5 эВ). Наиболее яркими представителями этого класса соединений являются гексафториды и гексафторметаллатные ионы переходных металлов, а также ионы сильных фторсодержащих кислот, способствующие стабилизации многих комплексных соединений.

Подобные сведения вызывают большой теоретический и практический интерес. Последнее связано с тем, что эти соединения являются наиболее сильными окислителями, легко образуют стабильные отрицательные ионы и снижают концентрацию электронов в пламенах и плазме. Широкое развитие химии и технологии высокорекреационноспособных фторсодержащих соединений обуславливает необходимость определения многих энергетических характеристик таких соединений. Знание сродства к электрону молекул и ионов позволяет заполнить пробел в знаниях термодинамических свойств соединений и провести расчёты важных в практическом отношении химических процессов синтеза веществ.

Для определения сродства к электрону этих соединений в развитых капиталистических странах (особенно в США) в семидесятых годах были разработаны новые методы исследования. Наиболее результативным оказался метод ионизации атомами щелочного металла – он позволяет измерить сродство к электрону в интервале 0 – 4,5 эВ. Однако для многих соединений величина сродства к электрону оказалась больше, чем 4,5 эВ. В этих случаях попытка измерения разработанными методами не увенчалась успехом.

Цель работы. Разработка метода и создание аппаратуры для измерения величины сродства и способов синтеза простых и комплексных фторсодержащих соединений для последующих исследований и технологии

Созданная аппаратура. Создана установка, позволяющая проводить прямые измерения констант равновесия ионно-молекулярных реакций и определение сродства к электрону. До настоящего времени данная установка является единственной в мире и большинство приведённых ниже

результатов получено на ней. Диапазон измеряемых давлений нейтральных соединений до 10^{-12} атм., ионных компонентов – до 10^{-17} атм. Вся использованная аппаратура отечественного производства. Основой установки служит масс-спектрометр МИ – 1201. Одновременно разработаны и созданы опытные установки синтеза фторсодержащих соединений, позволяющие с высокой производительностью осуществлять направленный синтез необходимых продуктов. Созданные установки по эффективности и подходу к решению задачи не имеют аналогов в отечественной практике.

Новые экспериментальные методики. Разработаны методики определения равновесных парциальных давлений фтора, кислорода и определения активностей, основанные на измерении констант ионно-молекулярных равновесий. Диапазон измеряемых парциальных давлений по фтору и кислороду 10^{-18} + 10^{-4} атм., активностей – от 1 до 10^{-15} .

В развитие нового подхода к синтезу фторсодержащих комплексных соединений разработана методика низкотемпературного синтеза солей переходных металлов в неорганических фторсодержащих растворителях; температура синтеза ниже 300°K .

Основные экспериментальные результаты. Результаты исследований изложены в 54 научных работах. Из них: 8 статей опубликовано в международных журналах, 13 – в журналах АН СССР, 29 – в тезисах докладов на международных и всесоюзных конференциях, 3 отчёта.

Определены значения сродства к электрону более 20 соединений (в том числе для гексафторида платины получено максимальное из известных в настоящее время величин $E_A=7,5$ эВ). Для более чем 40 отрицательных ионов определены энтальпии образования и энергии диссоциации.

Методика определения термодинамической активности применена при исследовании силикатных систем.

Получен ряд важных в практическом отношении комплексных фторсодержащих соединений, в частности гексафторникелата и гексафторманганата нитрония, тетрафторбораты перфторамония и ксенонпентафторида. Изучена кинетика их образования. Выданы исходные данные для обработки технологии их получения.

Практическая значимость. Полученные термодинамические данные включены в фундаментальное справочное издание АН СССР "Термодинамические свойства индивидуальных веществ". Энтальпии образования анионов применяются для оценки возможности синтеза новых классов ионных соединений. Термодинамическая информация об отрицательных ионах находит применение при моделировании процессов, происходящих в плазме МГД – генераторов. Проведённые синтезы комплексных неорганических

