

УДК 541.51

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ В НАСЫЩЕННОМ ПАРЕ НЕКОТОРЫХ
ОКСОФТОРИДОВБорщевский А. Я., Рудный Е. Б., Евдокимов К. Ю.,
Сидоров Л. Н.

В [1—4] масс-спектрометрическим методом с ионизацией электронным ударом исследован молекулярный состав пара некоторых оксофторидов при $T \sim 1000$ К. При исследовании различных фторидных систем, например в [5, 6], показано, что наряду с нейтральными частицами в насыщенном паре этих систем при указанных температурах присутствуют в измеримых количествах также и отрицательные ионы. При этом если в паре имеются молекулы типа MF_n , то в наибольших концентрациях чаще всего присутствуют продукты присоединения к этим молекулам фтор-аниона F^- , т. е. ионы типа MF_{n+1}^- .

Цель данного исследования — установить, какие отрицательные ионы имеются в парах оксофторидов W_2O_4F , MoO_2F , TaO_2F , NbO_2F и определить теплоты образования этих ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу выполняли на масс-спектрометре МХ-1303, ионный источник к которому был специально сконструирован для исследования ионно-молекулярных равновесий при высоких температурах.

Методика эксперимента детально описана в [5]. Суть ее заключается в следующем. Эффузионная ячейка, содержащая исследуемое вещество, нагревается до нужной температуры. Ионы, содержащиеся в паре, вытягиваются слабым электрическим полем через эффузионное отверстие, ускоряются и анализируются на масс-спектрометре. Ионные токи являются мерилем парциальных давлений соответствующих ионов внутри эффузионной камеры и используются для вычисления констант равновесия ионно-молекулярных реакций. Ионный ток связан с давлением по формуле [7]

$$p_i = KI_i (TM_i)^{1/2} S_u^{-1},$$

где K — константа чувствительности прибора, M_i — масса иона, T — температура, S_u — площадь эквипотенциальной поверхности, ограничивающей зону вытягивания. Произведение KS_u^{-1} является приборной величиной, зависящей от многих параметров, в частности от вытягивающего потенциала, и нуждается в специальной калибровке, которая не проводилась. Поэтому можно было измерять лишь отношение парциальных давлений.

Кроме того, регистрацию ионов проводили с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ-6), поэтому необходимо учитывать зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии γ от массы иона. Мы полагали, что справедливо соотношение [5]

$$\gamma_2/\gamma_1 = (M_1/M_2)^{1/2}.$$

В нашем эксперименте использовали никелевую ячейку Кнудсена. Нагрев осуществляли проволочным сопротивлением, температуру измеряли с точностью ± 2 К платино-платинородиевой термомпарой.

Необходимо заметить, что использованное нами экспериментальное оборудование не позволяло наряду с ионной составляющей исследовать и нейтральные составляющие. Поэтому давления нейтральных компонентов были взяты из [1—4].

Ниже приведен качественный состав насыщенного пара исследуемых оксофторидов:

Соединения	W ₂ O ₄ F	MoO ₃ F	TaO ₂ F	NbO ₂ F
Молекулы	WO ₂ F ₂ , WOF ₄ [1]	MoO ₂ F ₂ [2]	TaF ₅ , TaOF ₃ [3]	NbF ₅ , NbOF ₃ [4]
Ионы	WO ₂ F ₃ ⁻	MoO ₂ F ₃ ⁻ , MoOF ₄ ⁻	TaF ₆ ⁻	NbF ₆ ⁻ , NbOF ₄ ⁻

Чувствительность аппаратуры позволяла надежно регистрировать ионные токи, соответствующие давлениям ионов по крайней мере до $\sim 10^{-14}$ атм.

Для определения теплоты образования отрицательного иона XF⁻ необходимо измерить константу равновесия газовой реакции $X + F^- = XF^-$. Следовательно, нужно измерить ионные токи $I(F^-)$ и $I(XF^-)$. Однако при обычных давлениях компонента X (10^{-4} — 10^{-5} атм), даже в случае

Таблица 1

Значения энтальпий газовых реакций с участием отрицательных ионов

	Реакция	$\Delta T, K$	n^*	ΔH_{298}° , кДж/моль
1	$WO_2F_2 + AlF_4^- = WO_2F_3^- + AlF_3$	860—950	16	80,0 ± 8,4 **
2	$WO_2F_2 + BeF_3^- = WO_2F_3^- + BeF_2$	890—905	11	-13,8 ± 6,3
3	$MoO_2F_2 + BeF_3^- = MoO_2F_3^- + BeF_2$	820—870	11	-16,2 ± 2,5
4	$TaF_5 + AlF_4^- = TaF_6^- + AlF_3$	770—960	24	21,0 ± 5,4
5	$NbF_5 + AlF_4^- = NbF_6^- + AlF_3$	730—860	8	49,0 ± 8,2
6	$NbOF_3 + AlF_4^- = NbOF_4^- + AlF_3$	730—860	8	77,6 ± 4,0

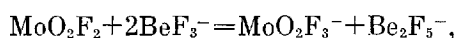
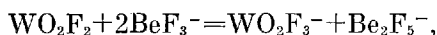
* Количество точек.

** Приведенная погрешность является стандартным отклонением, отражающим воспроизводимость экспериментальных результатов.

довольно большой теплоты присоединения F⁻ (~ 400 кДж/моль), отношение ионных токов $I(F^-)/I(XF^-) \sim 10^{-10}$ превышает динамический диапазон масс-спектрометра и, таким образом, неизмеримо. Поэтому был выбран другой путь. Исследовали обменные реакции данного иона с молекулами, энтальпии присоединения иона F⁻ к которым известны. Для этого в эффузионную ячейку к исследуемому веществу добавляли небольшое количество ($\sim 0,5$ мол.%) AlF₃ или BeF₂. Столь малая добавка не могла сколько-нибудь существенно изменить давления основных компонентов пара.

Дополнительные ионы AlF₄⁻, Al₂F₇⁻, BeF₃⁻, Be₂F₅⁻, появляющиеся в масс-спектре, дают возможность измерить константы равновесия обменных реакций, приведенных в табл. 1. При этом фактическое давление AlF₃ в условиях эксперимента определяли по известной температурной зависимости константы равновесия реакции $AlF_3 + AlF_4^- = Al_2F_7^-$, приведенной в [5].

Давление BeF₂ исключалось путем комбинирования реакций (2) и (3) (см. табл. 1) с реакцией $BeF_2 + BeF_3^- = Be_2F_5^-$. Для этой реакции экспериментальная температурная зависимость константы равновесия отсутствует. Однако в [8] приводятся теплоты образования ионов BeF₃⁻ и Be₂F₅⁻ при стандартной температуре, из которых следует, что $\Delta H_{298}^\circ = -207,5$ кДж/моль. Поэтому в нашем эксперименте сначала определяли константы равновесия реакции



а затем вычислялись энтальпии реакций (2) и (3).

Экспериментальные данные и энергии Гиббса

T, K	$-\lg(I_B/I_A)$	$-\lg p_0$ [атм]	$-\lg a$ (AlF ₃)	$-\lg p$ [атм]	ΔG_T^0 кДж/моль	T, K	$-\lg(I_B I_G/I_C^2)$	$-\Delta G_T^0$ кДж/моль
$WO_2F_2 + AlF_4^- = WO_2F_3^- + AlF_3$						$WO_2F_2 + 2BeF_3^- =$ $= WO_2F_3^- + Be_2F_5^-$		
862	1,51	7,72	4,93	5,19	83,1	892	-0,02	103,6
	1,21		2,23		83,1		0,11	101,5
869	1,12	7,57	2,30	5,07	82,9		0,99	86,4
872	2,41	7,51	0,20	5,02	69,5	904	0,57	-93,6
	2,42		0,21		69,8		0,87	86,4
	2,26		0,30		68,7		0,76	88,3
880	1,80	7,34	0,91	4,88	71,3		0,38	94,8
	1,36		1,76		78,2		-0,14	-103,7
	1,30		2,13		83,4		0,62	90,6
887	0,50	7,19	2,29	4,77	72,5	913	0,50	91,3
905	0,72	6,84	3,11	4,48	91,1		0,60	89,5
930	3,21	6,45	0,09	4,10	83,9			84
	0,57		2,82		85,5			
933	2,94	6,40	0,02	4,05	78,2			
940	3,54	6,29	0,14	3,95	93,1			
946	2,94	6,20	0,07	3,86	80,0			

Примечание: $\lg(I_B/I_A) = \lg[I(WO_2F_3^-)/I(AlF_4^-)]$, в этом случае ионный ток относится к иотопу ¹⁸⁷W; p_0 — давление AlF₃; p — давление WO₂F₂; $\lg(I_B I_G / I_C^2) = \lg[I(WO_2F_3^-) \cdot I(Be_2F_5^-) / I^2 \cdot (BeF_3^-)]$; $\lg p$ (WO₂F₂) равен -4,69; -4,50 и -4,35 атм соответственно при 892, 904 и 913 К.

Чтобы проиллюстрировать способ определения константы равновесия в двух описанных выше случаях, в табл. 2 приведены экспериментальные данные для реакций с участием WO₂F₃⁻.

Необходимость использования иона BeF₃⁻ в реакции с MoO₂F₂ вызвана тем, что в масс-спектре пики MoO₂F₃⁻ и Al₂F₇⁻ накладываются друг на друга, и разделение сигналов затруднено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотренная методика получения термодинамических величин из экспериментально измеренных ионных токов предполагает наличие химического равновесия внутри эффузионной ячейки. То, что такое равновесие устанавливается, экспериментально показано в [5] на примере системы NaF—AlF₃. В нашем случае существование равновесия подтверждается постоянством результатов при значительном (более чем в 100 раз) изменении активности AlF₃, независимостью константы равновесия от изменения вытягивающего напряжения в широких пределах, а также отсутствием какого-либо систематического изменения константы равновесия при одной и той же температуре в ходе опыта.

Обработка экспериментальных данных по второму закону термодинамики во многих случаях затруднена. Причина этого не вполне ясна и в настоящее время находится в стадии выяснения. Наши данные обрабатывались по третьему закону, поэтому необходимо было иметь термодинамические функции всех компонентов реакций. Для некоторых молекул эти функции известны, для других нами сделаны необходимые оценки. Ниже каждой компонент реакции рассматривается отдельно.

WO₂F₂(г), MoO₂F₂(г). Используются термодинамические функции этих веществ, приведенные в [9].

WO₂F₃⁻(г), MoO₂F₃⁻(г). Для этих ионов молекулярные параметры неизвестны. Поэтому нами была проведена оценка их структуры и силового поля (в рамках обобщенно-валентной модели), на основе которой рассчитаны частоты нормальных колебаний, а затем методами статистической термодинамики и стандартные термодинамические функции в приближении жесткий ротатор-гармонический осциллятор.

Для обеих ионов была принята структура тригональной бипирамиды (симметрия D_{3h}). Межъядерные расстояния в связях W—O, W—F, Mo—O, Mo—F взяты равными соответственно 1,71; 1,83; 1,70 и 1,82 Å, т. е. такими же, как в молекулах WO_2F_2 и MoO_2F_2 [9]. Силовые постоянные, соответствующие этим связям, были оценены на основе эмпирических закономерностей, приведенных в [10]. Для $MoO_2F_3^-$ из эмпирической

Таблица 3

Молекулярные постоянные ионов $WO_2F_3^-$ и $MoO_2F_3^-$

Ион	$10^{117} (I_A I_B I_C),$ $r^3 \cdot cm^6$	g_0	ω_i, cm^{-1}
$WO_2F_3^-$	31085,9	1	194(2), 204, 248(2), 259(2), 715, 733(2), 969, 1048
$MoO_2F_3^-$	30218,8	1	197(2), 219, 260(2), 262(2), 649, 701(2), 905, 1043

Примечание. В скобках указаны кратности частот нормальных колебаний.

формулы находим, что $f_r(Mo-O) = 7,42$ мдин/Å, $f_r(Mo-F) = 4,68$ мдин/Å. В [10] приводятся значения этих величин (соответственно 7,90 и 4,09), оцененных для комплекса $NH_4^+[MoO_2F_3^-]$. Нами были взяты средние из этих двух значений. Для $WO_2F_3^-$ величина $f_r(W-O)$ вычислена по эмпирической формуле, а для $f_r(W-F)$ взято среднее из значений по эмпирической формуле и значения аналогичной величины в молекуле WF_6 ,

Таблица 4

Термодинамические функции, Дж/моль·К ионов $MoO_2F_3^- (г)$ и $WO_2F_3^- (г)$

T, K	S_T°	Φ_T°	S_T°	Φ_T°
	$MoO_2F_3^-$		$WO_2F_3^-$	
100	245,7	409,3	251,4	414,7
200	295,0	340,4	301,1	346,2
298	331,8	331,8	337,6	337,6
400	362,6	335,8	368,1	341,6
500	387,9	343,8	393,2	349,5
600	409,6	353,0	414,7	358,6
700	428,4	362,4	433,4	368,0
800	445,0	371,7	449,9	377,2
900	459,9	380,7	464,8	386,1
1000	473,3	389,3	478,2	394,7
1100	485,6	397,5	490,4	408,2
1200	496,8	405,3	501,6	410,6

Примечание. $\Phi_T^\circ = -(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$.

поскольку, как утверждают авторы [10], для случая связей W-F данные эмпирических зависимостей наименее надежны.

Силовые постоянные изменения углов между связями f_α и недиагональные силовые постоянные f_{rr} были взяты равными 0,2 мдин/Å, близкими к соответствующим величинам в молекулах MoF_6 , WF_6 , а также многих других молекулах того же класса соединений.

При вычислении термодинамических функций принимался во внимание только основной электронный уровень, который предполагался невырожденным.

Молекулярные постоянные ионов приведены в табл. 3, а их термодинамические функции — в табл. 4.

При оценке погрешности термодинамических функций использовалась методика, рекомендованная в [11]. Ошибки в частотах брали в

размере 10%, а в произведениях главных моментов инерции — 25%. Неточность самого приближения жесткий ротатор — гармонический осциллятор, согласно [11], принимали равной 5%. При этих условиях погрешность в Φ' -потенциале оценивается в 7 Дж/моль·К.

$\text{AlF}_3(\text{г})$, $\text{AlF}_4^-(\text{г})$. Термодинамические функции данных веществ брали из [12, 13] соответственно.

$\text{BeF}_3^-(\text{г})$, $\text{Be}_2\text{F}_5^-(\text{г})$. Для этих ионов термодинамические функции рассчитаны в [8].

$\text{TaF}_6^-(\text{г})$, $\text{NbF}_6^-(\text{г})$, $\text{NbOF}_4^-(\text{г})$. Для обменных реакций с участием данных ионов мы сочли нецелесообразным оценить их термодинамические функции, поскольку, как нам кажется, надежнее другой путь. Именно изменение Φ' -потенциала, $\Delta\Phi'$ в соответствующих реакциях

Таблица 5

Сродство к аниону F^- исследуемых молекул и теплоты образования кДж/моль, отрицательных ионов

Ион XF^-	$-\Delta H_{06p., 298}^*(\text{X})$	$D_{298}^{**}(\text{X} - \text{F}^-)$	$-\Delta H_{06p., 298}^{**}(\text{XF}^-)$	Стандарт
WO_2F_3^-	1034±50	421±21 404±26	1714±54 1697±59	AlF_4^- BeF_3^-
MoO_2F_3^-	4122±24	407±26	1787±35	BeF_3^-
TaF_6^-	1778±13	480±18	2516±21	AlF_4^-
NbF_6^-	1744±4	452±18	2455±18	AlF_4^-
NbOF_4^-	1332±10	423±17	2014±18	AlF_4^-

* Литературные данные.

** Погрешности приведены с учетом ошибок эксперимента, давлений нейтральных компонентов, активностей, термодинамических функций и литературных значений теплот образования.

полагалось таким же, как и в реакциях, в которых TaF_5 , NbF_5 , NbOF_3 , TaF_6^- , NbF_6^- , NbOF_4^- заменены соответственно на WF_5 [14], MoF_5 [8], MoOF_3 [8], WF_5 [12], MoF_6 [12], MoOF_4 [9]. При этом, поскольку молекулы WF_5 , MoF_5 и MoOF_3 имеют статистический вес g_0 основного электронного состояния, равный двум, были внесены поправки в термодинамические функции, и, таким образом, использованные нами функции отличаются от приведенных в литературе на величину $R \ln 2$.

При вычислении теплот образования отрицательных ионов из экспериментальных энтальпий реакций (1) — (6) использовались литературные данные по теплотам образования других участников реакций. Приведем литературные источники для соответствующих величин: AlF_3 , BeF_2 — [12], AlF_4^- — [6], BeF_3^- , Be_2F_5^- — [8], WO_2F_2 — [1], MoO_2F_2 — [15], TaF_5 — [16], NbF_5 — [17], NbOF_3 — [4].

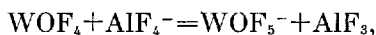
В табл. 5 приведены окончательные результаты для исследованных отрицательных ионов. Заметим, что погрешности в теплотах образования обусловлены в значительной степени ошибками литературных данных по различным термодинамическим величинам.

Сродство молекулы WO_2F_2 к аниону F^- определено двумя различными способами. Эти способы не являются вполне независимыми, поскольку для определения теплоты образования иона BeF_3^- использовался опять-таки AlF_4^- в качестве стандарта. Однако тот факт, что результаты совпадают в пределах погрешностей, является дополнительным подтверждением существования равновесия в камере Кнудсена. В самом деле, степень близости к равновесию (в случае отсутствия такового) была бы, очевидно, различной в двух системах, поэтому совпадение результатов могло бы быть только случайным явлением.

Окончательно для энтальпии отрыва F^- от WO_2F_3^- можно рекомендовать величину 412 кДж/моль, а для теплоты образования WO_2F_3^- соответственно 1706 кДж/моль.

Обратим внимание (см. выше) на присутствие иона MoOF_4^- , несмотря на то что в [2] молекулы MoOF_3 не упоминаются. При этом экспериментальные интенсивности ионных токов $I(\text{MoO}_2\text{F}_3^-)$ и $I(\text{MoOF}_4^-)$ одного порядка величины. Теплота образования MoOF_4^- определена в [8]. Рассматривая константу равновесия газовой реакции $\text{MoOF}_3 + \text{MoO}_2\text{F}_3^- = \text{MoOF}_4^- + \text{MoO}_2\text{F}_2$, можно заключить, что в условиях опыта в насыщенном паре MoO_2F должно присутствовать значительное количество молекул MoOF_3 (отношение парциальных давлений MoOF_3 и MoO_2F_2 примерно 1 : 10).

В то же время, несмотря на присутствие в паре молекул TaOF_3 и WOF_4 , отсутствуют продукты присоединения к ним иона F^- . Объясняется это, очевидно, низким давлением компонентов TaOF_3 и WOF_4 . Заметим, что в случае NbO_2F компонент NbOF_3 является основным в паре [4]. Факт отсутствия в масс-спектре ионов WOF_5^- и TaOF_4^- дает возможность оценить сверху сродство к иону F^- молекул WOF_4 и TaOF_3 . Рассмотрим константу равновесия K_p газовой реакции



$$K_p = \frac{I(\text{WOF}_5^-) p(\text{AlF}_3) M(\text{WOF}_5^-)}{I(\text{AlF}_4^-) p(\text{WOF}_4) M(\text{AlF}_4^-)}.$$

В [1] приведено парциальное давление $p(\text{WOF}_4) = 3,6 \cdot 10^{-8}$ атм при 874 К. Наш эксперимент дает давление AlF_3 при этой температуре $p(\text{AlF}_3) = 9,3 \cdot 10^{-10}$ атм. Чувствительность аппаратуры позволяла регистрировать ионный ток $I(\text{WOF}_5^-)$ в случае, если $I(\text{WOF}_5^-)/I(\text{AlF}_4^-) > 10^{-3}$. Подставляя это соотношение в выражение для K_p , получаем, что $D_{874}^\circ(\text{WOF}_4 - \text{F}^-) < 430$ кДж/моль. Совершенно аналогично рассматривая константу равновесия реакции $\text{TaOF}_3 + \text{AlF}_4^- = \text{TaOF}_4^- + \text{AlF}_3$ при 930 К и пользуясь величиной давления TaOF_3 при этой температуре, приведенной в [3], найдем, что $D_{930}^\circ(\text{TaOF}_3 - \text{F}^-) < 460$ кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкерова И. П., Мельниченко Е. И., Алиханян А. С. и др. Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, № 1, с. 17.
2. Малкерова И. П., Мельниченко Е. И., Алиханян А. С. и др. Тез. докл. на VI Всесоюз. симп. по фторидам. Новосибирск, 1981, с. 156.
3. Раков Э. Г., Марушкин К. Н., Алиханян А. С. Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, № 3, с. 586.
4. Алиханян А. С., Марушкин К. Н., Малкерова И. П. и др. Тез. докл. на IX Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тбилиси, 1982, с. 326.
5. Sidorov L. N., Nikitin M. I., Skokan E. V., Sorokin I. D. Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 1980, v. 35, p. 203.
6. Никитин М. И., Сидоров Л. Н., Скокан Е. В., Сорокин И. Д. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 8, с. 1944.
7. Sidorov L. N., Sorokin I. D., Nikitin M. I., Skokan E. V. Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 1981, v. 39, p. 311.
8. Sidorov L. N., Borshchevsky A. Ya., Rudny E. B., Butsky V. D. Chem. Phys., 1982, v. 71, p. 145.
9. Ковба В. М., Ямпольский В. И., Мальцев А. А. Вестн. МГУ. Сер. хим., 1975, т. 16, с. 508. Деп. ВИНТИ, № 1050.
10. Харитонов Ю. Я., Гержа Т. В. Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, № 6, с. 1466.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 1. / Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1978, с. 34.
12. JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., 1971, NSRDS-NBS 37, Washington, DC.
13. JANAF Thermochemical Tables, Supplement.
14. Hildenbrand D. L. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, № 8, p. 2795.
15. Термические константы веществ. Справочник. Ч. 1. / Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, 1974, вып. 7, с. 130.
16. Lau K. H., Hildenbrand D. L. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, № 4, p. 1572.
17. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Галкина Н. П. М.: Атомиздат, 1976, с. 137.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
9.VIII.1983