

УДК 546.161

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТРИФТОРИДА КОБАЛЬТА

Д. В. Рау, Н.С. Чилингаров, Л.Н. Сидоров, Ф.М. Спиридонов

(кафедра физической химии)

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения определено давление насыщенного пара трифторида кобальта.

Сведения, касающиеся физико-химических свойств трифторидов переходных металлов, в литературе немногочисленны. Давление насыщенного пара трифторида кобальта было определено ранее лишь в работе [1] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения. Эксперименты проводили по стандартной методике [2] с использованием вдвоенной никелевой эффузионной камеры, в одну из секций которой помещали смесь CoF_3 и XeF_2 (массовый состав 1:1), в другую – стандарт. Сильный фторированный агент – дифторид ксенона – добавляли к исходному препарату с целью предотвращения гидролиза трифторида кобальта в результате взаимодействия с влагой, адсорбированной поверхностью препарата и ячейки. В качестве рекомендуемой величины было предложено значение энтальпии сублимации трифторида кобальта, рассчитанное по III закону термодинамики $\Delta_f H^\circ(\text{CoF}_3; 298.15 \text{ K}) = 243.5 \pm 12.2 \text{ кДж/моль}$ с использованием термодинамических функций [3]. В ходе проводимых нами исследований по фторированию ди- и трифторида кобальта атомарным фтором возникла необходимость уточнить данные по давлению насыщенного пара CoF_3 .

Экспериментальная часть

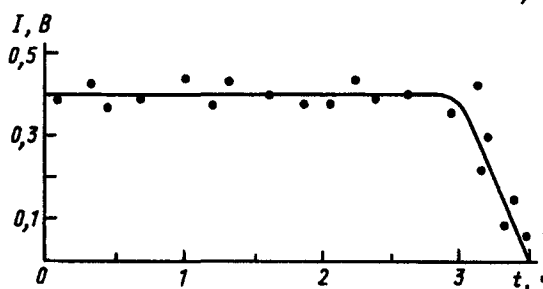
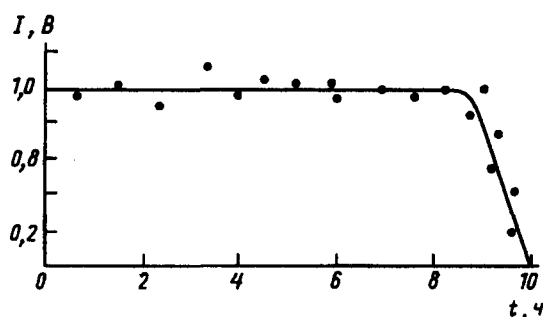
Состав газовой фазы исследовали с помощью масс-спектрометра "МИ-1201", переоборудованного для термодинамических исследований, по методике, подробно описанной в [2]. Препарат трифторида кобальта был приобретен у фирмы *Aldrich Chemical Co* ($\text{CoF}_3 > 97 \%$).

Так как трифторид кобальта неустойчив на воздухе и быстро гидролизуется, нами был проведен рентгенофазовый анализ препарата непосредственно перед экспериментом. По данным РФА препарат $\text{CoF}_3(\text{тв})$ свободен от примеси дифторида кобальта.

Препарат $\text{CoF}_3(\text{тв})$ помещали в платиновую эффузионную ячейку Кнудсена, где он изотермически испарялся. Загрузку препарата производили в сухой камере в атмосфере аргона. Было проведено два опыта с навесками 18.1 мг (опыт 1) и 9.5 мг (опыт 2). В ходе опыта снимали временную зависимость масс-спектра

при температуре 750 К, были зарегистрированы ионы CoF_n^+ ($n = 0 - 3$). Самый интенсивный сигнал был получен от CoF_2^+ . Соотношение интенсивностей сигналов CoF_n^+ ($n = 0 - 3$) сохранялось постоянным, что позволяло интерпретировать полученные данные как масс-спектр трифторида кобальта. В течение первых ~ 9 ч (опыт 1) и первых ~ 3 ч (опыт 2) абсолютные интенсивности ионов CoF_n^+ ($n = 0 - 3$) сохранялись постоянными, а затем наблюдалось резкое уменьшение интенсивностей этих сигналов ниже уровня чувствительности аппаратуры при неизменной температуре 750 К (рисунок). При данной температуре не были обнаружены продукты взаимодействия CoF_3 с материалом ячейки, а именно фториды платины.

При повышении температуры до 1022 К в масс-спектре был зарегистрирован малоинтенсивный сигнал PtF_3^+ ($m/e = 250$), что, вероятно, можно отнести к молекуле PtF_4 (ионы CoF_n^+ при этом обнаружены не



Зависимость суммарного ионного тока $I(\text{CoF}_n)$ от времени t при $T = 750 \text{ K}$ для процесса испарения трифторида кобальта

Таблица 1

Индивидуальный масс - спектр молекул CoF_3

| $U_{\text{ион}}, \text{В}$ | $T, \text{К}$ | $I(\text{CoF}_3^+)$ | $I(\text{CoF}_2^+)$ | $I(\text{CoF}^+)$ | $I(\text{Co}^+)$ | Литература |
|----------------------------|---------------|---------------------|---------------------|-------------------|------------------|------------|
| 70 | 750 | 0.28 | 1.00 | 0.31 | 0.11 | наст. раб. |
| 80 | 750 | 0.28 | 1.00 | 0.27 | 0.31 | - // - |
| 65 | 720 – 895 | 0.20 | 1.00 | 0.40 | 0.50 | [4] |
| 45 | 780 – 920 | 0.22 | 1.00 | 0.30 | 0.12 | [1] |

были). При дальнейшем увеличении температуры до 1103 К удалось зарегистрировать ионы CoF_n^+ ($n = 0 - 2$), соотношение интенсивностей которых совпадало с масс-спектром CoF_2 . На всем протяжении эксперимента в масс-спектре регистрировались сигналы HF^+ (перекрывание ~10%), F^+ (перекрывание ~ 14%) и H_2O^+ (перекрывание ~ 9%). После окончания эксперимента в ячейке был обнаружен остаток розового цвета. Проведенный РФА подтвердил, что остаток представляет собой дифторид кобальта.

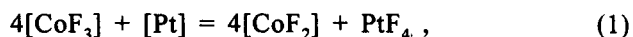
В ходе экспериментов контролировали наличие в газовой фазе ячейки молекул CoF_4 , F_2 и атомов фтора. Однако ионы, образующиеся при ионизации перечисленных молекул и атомов, обнаружены не были.

В настоящей работе получен индивидуальный масс-спектр молекул CoF_3 при значениях $U_{\text{ион}}$, равных 70 и 80 В. Для сравнения в табл. 1 приведены литературные данные по масс-спектрам трифторида кобальта.

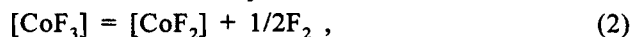
Обсуждение результатов

В процессе проведения экспериментов после испарения трифторида в ячейке был обнаружен дифторид кобальта. Вид изотермы (рисунок) четко показывает, что образуется гетерогенная смесь ди- и трифторида кобальта, для которой отсутствуют области твердых растворов. Об этом свидетельствует то, что давление CoF_3 в течение длительного времени постоянно, а затем сравнительно быстро падает. Зафиксировать CoF_2 в газовой фазе удается при повышении температуры до ~ 1100 К, что совпадает с литературными данными по давлению пара дифторида кобальта [5]. Это обстоятельство позволяет утверждать, что определенное нами давление пара CoF_3 является давлением его насыщенного пара, и процесс образования CoF_2 не оказывает существенного влияния на эту величину. Однако точность определения несколько снижается в связи с тем, что приходится вносить поправку на образование дифторида кобальта и из исходной навески вычитать количество трифторида, превращающегося в CoF_2 . Возникает вопрос о происхождении CoF_2 . Можно предположить следующие возможности образования дифторида кобальта в ходе эксперимента:

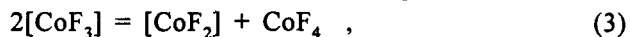
а) взаимодействие $\text{CoF}_3(\text{тв})$ с материалом ячейки Pt(мет)



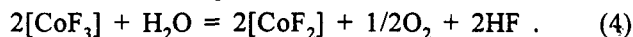
б) разложение $\text{CoF}_3(\text{тв})$



в) диспропорционирование $\text{CoF}_3(\text{тв})$



г) гидролиз $\text{CoF}_3(\text{тв})$



Однако тетрафторид кобальта и молекулярный фтор обнаружены не были. Был зарегистрирован малоинтенсивный сигнал PtF_3^+ , который, вероятно, является осколочным из PtF_4 , что не позволяет полностью исключить образование CoF_2 по реакции (1). Однако этот процесс вряд ли можно считать основным источником образования дифторида кобальта, поскольку крайне низкое парциальное давление $P(\text{PtF}_4) \sim 2.6 \cdot 10^{-7}$ атм не согласуется с довольно значительным количеством остатка CoF_2 после эксперимента. Образование дифторида кобальта в результате гидролиза трифторида (4) возможно, но для количественного объяснения следовало бы предположить довольно длительный контакт препарата с влагой воздуха, что было исключено процедурой загрузки в сухой камере. Таким образом, ни одна из вышеприведенных возможностей не дает удовлетворительного количественного объяснения процессу образования CoF_2 , и в настоящее время этот вопрос остается открытым.

Для расчета давления насыщенного пара трифторида кобальта нами был вычислен коэффициент чувствительности прибора (атм/В·К) по уравнению Герца – Кнудсена, преобразованного для масс-спектральных экспериментов [2]

$$K_{\text{ч}} = 3.15 \cdot 10^{-3} \frac{q \sigma (2\pi MR)^{1/2}}{S_{\text{эф}} T^{1/2} \int_0^t Idt},$$

Таблица 2

Экспериментальные данные по испарению трифторида кобальта ($T = 750$ К).

| Номер опыта | M, мг | | | d, мм | L | P(CoF ₃), атм. 10 ⁵ |
|-------------|-------|-----|------|-------|------|--|
| | 1 | 2 | 3 | | | |
| 1 | 18.1 | 6.8 | 10.0 | 0.24 | 0.92 | 4.1 |
| 2 | 9.5 | 5.4 | 3.0 | 0.25 | 0.93 | 3.2 |

Примечание. 1 – исходная навеска CoF₃, 2 – остаток CoF₂, 3 – масса испарившегося CoF₃, d – диаметр эффузионного отверстия, L – коэффициент Клаузинга, P – давление CoF₃. Количество испарившегося CoF₃ определяли как разность исходной навески и остатка CoF₂, пересчитанного на CoF₃.

где q(моль) – количество испарившегося CoF₃ за время t(с); σ – полное сечение ионизации молекулы CoF₃, вычисляемое по аддитивной схеме [2]; M (г/моль) – молекулярная масса CoF₃; S_{эфф}(см²) – площадь эффузии; T(К) – температура; I(B) – суммарный ток ионов, образованных при ионизации молекулы CoF₃.

Давление пара (атм) P(CoF₃) рассчитывали по формуле [2]

$$P = K_{\kappa} \cdot I \cdot T / \sigma, \quad (6)$$

где I(B) – суммарный ток ионов, образованных при ионизации молекулы CoF₃; s – полное сечение ионизации молекулы CoF₃; T (К) – температура.

Экспериментальные данные представлены на рисунке и в табл. 2.

Среднее значение результатов двух опытов по изотермическому испарению трифторида кобальта составило $(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ атм при $T = 750$ К.

Так как по окончании опытов в ячейке был обнаружен дифторид кобальта, давление которого достаточно хорошо известно [5], то используя его как стандарт, мы рассчитали P(CoF₃) по формуле (6). Была получена величина $3.3 \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$ атм. В табл. 3 приведено для сравнения литературное значение давления насыщенного пара трифторида кобальта.

Таблица 3

Давление насыщенного пара трифторида кобальта

| T, К | P(CoF ₃), атм. 10 ⁵ | Литература |
|------|--|---|
| 750 | 3.7 | наст. раб. (полное испарение) |
| 750 | 3.3 | наст. раб. (по стандарту CoF ₂) |
| 750 | 0.19* | [5] |

*Приведенная в банке данных ИВТАНТЕРМО [5] величина рассчитана с учетом энтальпии сублимации ΔsH⁰(CoF₃, 298 К), полученной в работе [1].

Как видно из табл. 3, полученные нами величины P(CoF₃) хорошо согласуются между собой и ~ в 20 раз превышают литературные значения, что явно выходит за пределы возможных ошибок измерений. Мы предполагаем, что причиной такого отличия является взаимодействие CoF₃ с материалом ячейки – никелем [1], приводящее, вероятно, к существенному понижению активности трифторида. Следует заметить, что при загрузке CoF₃ в никелевую ячейку зафиксировать молекулы трифторида в газовой фазе вообще не удастся. Добавка ХеF₂ способствует частичному фторированию никелевой поверхности, что дает возможность регистрировать молекулы CoF₃, однако при этом давление трифторида не соответствует давлению насыщенного пара.

Рекомендуемое нами значение энтальпии сублимации трифторида кобальта Δ_sH⁰(CoF₃, 0 К) = 213.7 ± 11.0 кДж/моль рассчитано с использованием термодинамических функций [5] по III закону термодинамики на основании экспериментальных данных по полному испарению CoF₃. Погрешность расчета включает экспериментальный разброс точек и погрешность термодинамических функций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 95-03-09780.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никулин В.В., Попов А.И., Зайцева И.Г., Коробов М.В., Киселев Ю.М., Сидоров Л.Н. // Ж.Н.Х. 1984. 29. С. 38.
2. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М., 1985.
3. JANAF Thermochemical Tables. 2-nd Ed. NSRDS - NBS. N37. Washington, 1971. Supplement 1974. Supplement 1978.
4. Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Рау Д.В., Сидоров Л.Н. // ЖФХ. 1992. 66. С. 2612.
5. Гурвич Л.В. ИВТАНТЕРМО - автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // Вестн. АН СССР. 1983. N 3. С. 54.

Поступила в редакцию 08.10.96