

А. В. ГУСАРОВ, В. С. ПЕРВОВ, И. С. ГОТКИС, Л. И. КЛЮЕВ,
В. Д. БУЦКИЙ

О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПЕНТАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 23 I 1974)

Пентафторид вольфрама, синтезированный в 1968 г. ⁽¹⁾, относится к изоструктурной группе, включающей также NbF_5 , TaF_5 и MoF_5 . Характерная особенность этих соединений — наличие в кристаллической фазе тетрамерных молекул $(MF_5)_4$, представляющих собой плоские квадраты из четырех атомов металла, линейно связанных мостиковыми атомами фтора ^(1, 2). Энергетические характеристики этих связей, служащие основ-

ным критерием для оценки склонности к образованию полимеров, определяются обычно при изучении равновесий полимер — мономер в газовой или жидкой фазах. Для указанной группы подобным определением было посвящено значительное количество работ, выполненных различными методами. Известно, что NbF_5 , TaF_5 и MoF_5 в паре в значительной степени полимеризованы ⁽³⁻⁶⁾. Согласно ⁽⁷⁾, основной компонентой пара NbF_5 и TaF_5 является тример. Сравнение скорости эффузии WF_5 со скоростью его переноса газом-носителем, выполненное ⁽¹⁾ с целью определения среднего молекулярного веса, в связи с недостаточной точностью экспериментальных данных позволило авторам ⁽¹⁾ сделать лишь предположение о наличии тетрамерных молекул в паре WF_5 .

В настоящей работе исследованы некоторые термические свойства пентафторида вольфрама; масс-спектрометрическим методом идентифицирован состав его пара и определены характеристики процесса испарения.

Пентафторид вольфрама был получен при восстановлении WF_6 (г) поверхностью нагретой до $600^\circ C$ вольфрамовой проволоки в аппаратуре из стекла пирекс. Вакуумный реактор имел охлаждаемый до -78° внутренний экран (см. рис. 1), на поверхности которого на стеклянных изоляторах с помощью вольфрамовой пружины натягивалась проволока ($d=0,4$ мм; 99,95% вольфрама). Исходный WF_6 получали при сжигании металлического вольфрама (99,93% W) во фторе (99,8% F_2) в пикелевой бомбе. Рентгенофазовый и химический анализы продукта синтеза, переконденсированного в вакууме, показали его соответствие WF_5 ⁽¹⁾.

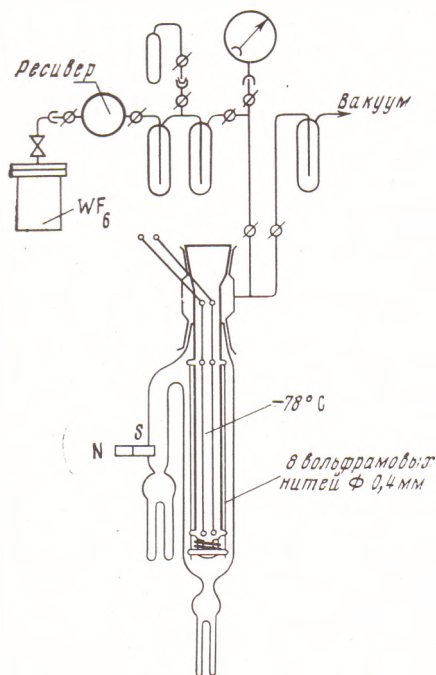


Рис. 1. Схема установки для синтеза пентафторида вольфрама

Измерения были выполнены на масс-спектрометре МС 1301. Была разработана методика, исключаящая контакт препарата с воздухом при установке в прибор. Применялись эффузионные ячейки из меди и молибдена с отношением поверхности испарения к площади эффузии ~ 100 . Их температуру измеряли с точностью $\pm 0,5^\circ \text{C}$ при чувствительности $0,2^\circ$ (Pt—PtRh термопара, интегрирующий вольтметр TR-6516A).

Интенсивность ионов, зарегистрированных в масс-спектре * (температура $\sim 300^\circ \text{K}$, интенсивности просуммированы по всем изотопным разновидностям), имела следующие величины:

Ионы	WF_6^+	WF_5^+	W_2F_8^+	$\text{W}_2\text{F}_{10}^+$	$\text{W}_3\text{F}_{14}^+$	$\text{W}_3\text{F}_{15}^+$	$\text{W}_4\text{F}_{10}^+$
Интенсивности	280 (50)	275 (275)	100	1	10	2,7	0,1

В скобках приведены интенсивности, отвечающие ионизации WF_6 , образующегося при диспропорционировании препарата. Так как WF_6 в паре представлен только мономерными молекулами, то, следовательно, он может принимать участие лишь в образовании ионов WF_4^+ и WF_5^+ . Для выяснения того, в какой степени эти ионы связаны с ионизацией WF_6 , для них были получены кривые эффективности ионизации (к.э.и., см. рис. 2). Идентичность к.э.и. WF_5^+ с к.э.и. WF_5^+ , образующегося при ионизации только WF_6 (прямой пучок молекул из эффузионной ячейки перекрыт), указывает на то, что этот ион связан только с ионизацией WF_6 . Для иона WF_4^+ подобное сравнение показывает, что он, наоборот, в основном образован из WF_5 (или его полимеров). Вклад WF_6 в интенсивность WF_4^+ вычисляли на основании масс-спектра WF_6 и интенсивности WF_5^+ . Далее под интенсивностью WF_4^+ мы будем понимать величину, полученную после вычитания части, связанной с ионизацией WF_6 .

Из масс-спектра пентафторида вольфрама следует, что в его насыщенном паре присутствуют полимеры вплоть до тетрамера (содержание последнего невелико). Для выяснения вопроса об относительном содержании в паре W_2F_{10} и W_3F_{15} необходимо знать, в какой степени ионизация полимеров приводит к образованию осколочных ионов с меньшим количеством атомов вольфрама. Эти сведения были нами получены с помощью метода, близкого к описанному в (9). Сущность этого метода заключается в сравнении интенсивностей, отвечающих насыщенному и ненасыщенному (I_k и I_k') паре. Близость всех измеренных значений $r = I_k'/I_k$ ($r_{\text{WF}_6^+} = 0,066$; $r_{\text{W}_2\text{F}_8^+} = 0,058$; $r_{\text{W}_3\text{F}_{14}^+} = 0,048$; $r_{\text{W}_3\text{F}_{15}^+} = 0,059$) указывает на общий источник ионов всех четырех типов — молекулу тримера W_3F_{15} (для мономера и димера должны иметь место значения $(0,059)^{1/2} = 0,39$ и $(0,059)^{2/3} = 0,15$ соответственно (9)).

Давление пара пентафторида вольфрама было получено на основании измерений скорости эффузии в предположении, что пар целиком состоит из молекул тримера: $p = 2,9 \cdot 10^{-6}$ атм. при $297,7^\circ \text{K}$ (из-за наличия в паре WF_6 и WOF_4 эта величина может быть завышена примерно в 1,5 раза).

Температурные зависимости ионных токов WF_4^+ , W_2F_8^+ , $\text{W}_2\text{F}_{10}^+$, $\text{W}_3\text{F}_{14}^+$, $\text{W}_3\text{F}_{15}^+$ оказались в пределах погрешности идентичными в полном соответствии с общностью их происхождения (W_3F_{15}). На основании дан-

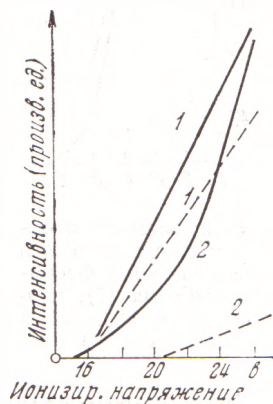


Рис. 2. Кривые эффективности ионизации WF_5^+ (1) и WF_4^+ (2); пунктиром показаны соответствующие к.э.и. в масс-спектре WF_6

* В масс-спектре зарегистрированы также ионы WOF_3^+ и в начале испарения $\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_7^+$, свидетельствующие о наличии в паре окситетрафторида вольфрама WOF_4 и его димера ($\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_7^+/\text{WOF}_3^+ \sim 10^{-2}$; сведения о наличии димера в паре WOF_4 в литературе отсутствуют).

ных по давлению пара и температурным зависимостям понижших токов вычислены теплота и энтропия процесса сублимации: $3WF_5(k) \rightarrow W_3F_{15}(g)$: $\Delta H_{298}^0 = 22,2 \pm 0,8$ ккал/моль WF_5 и $\Delta S_{298} = 49,2 \pm 3,0$ э.е.

Полученное в настоящей работе значение теплоты сублимации WF_5 формально согласуется со значением, предложенным в (1) (23,4 ккал/моль, погрешность не охарактеризована). Следует, однако, указать на недостаточную точность (очевидно, из-за плохого учета WF_6 , образующегося при диспропорционировании препарата) экспериментальных данных в (1), допускающих различную их интерпретацию. Определения молекулярного веса в паре, выполненные нами путем сравнения скорости эффузии и скорости переноса WF_5 газом-носителем по данным (1), согласуются в одинаковой степени как в случае предположения о наличии в паре WF_5 тетрамера, так и в случае, если предполагается тример. Кроме того, использование данных, полученных двумя методами в (1), приводит к существенно различающимся теплотам сублимации.

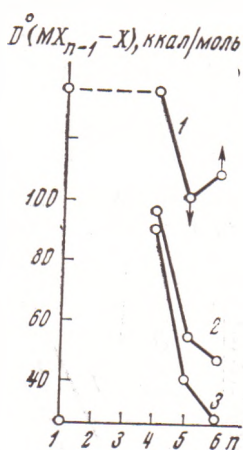


Рис. 3. Зависимость энергий последовательного разрыва связей у фторидов вольфрама (1), хлоридов вольфрама (2) и молибдена (3)

В (7) показано, что основной компонентой пара над NbF_5 и TaF_5 также является тример. Можно полагать, что этот вывод справедлив и для четвертого члена рассматриваемой группы — MoF_5 . Предпочтительное существование в паре этих соединений тримерных молекул при практическом отсутствии димеров позволяет заключить, что циклические тримерные структуры с одиночными M—F—M мостиками энергетически более выгодны по сравнению с димерами,

которые должны обладать двойными (напряженными) $M \begin{matrix} F \\ / \backslash \\ F \end{matrix} M$ мостиками.

В то время, как пентахлориды тех же металлов димеризуются с образованием $M \begin{matrix} Cl \\ / \backslash \\ Cl \end{matrix} M$ (2), наличие связей такого рода у фторидов привело

бы к чрезмерному отталкиванию. Дальнейшее повышение степени полимеризации фторидов уже не дает выигрыша в энергии, а уменьшение энтропии приводит к тому, что содержание полимеров такого вида (M_nF_{2n}) в паре существенно меньше.

На рис. 3 представлена зависимость энергий последовательного разрыва связей, $D_{298}^0(MX_{n-1}-X) = \Delta H_{298}^0(MX_{n-1}-X) - RT$ в ряду фторидов вольфрама и, для сравнения, в ряду хлоридов W и Mo. Теплоты образования газообразных W, Mo, F, Cl и хлоридов W и Mo взяты из (10). Для фторидов вольфрама приняты значения (ккал/моль, $T=298^\circ K$): $\Delta H_{f(WF_6,g)}^0 = -411,4$ (11); $\Delta H_{f(WF_5,k)}^0 = -346,1$ (12) $\Delta H_{s(WF_5)}^0 = 22,2^*$ (представленная работа); $\Delta H_{атм(WF_5,g)}^0 = -130$ (13) (оценка).

Исходя из полученных нами результатов по давлению пара WF_6 над WF_5 (10^{-3} атм.) и энтропий $WF_4(k)$, $WF_5(k)$ и $WF_6(g)$ (из (13): 35,40 и 84 э.е. соответственно), получаем $\Delta H_{f298(WF_6,k)}^0 = -262$ ккал/моль⁻¹.

* Величина относится к сублимации одного моля тримера; отсутствие в паре мономера указывает на то, что его теплота сублимации выше. В этом случае величина $D^0(WF_5-F)$ увеличивается, а $D^0(WF_4-F)$ уменьшается (показано стрелками).

Аналогичный расчет с использованием данных (1) дает -266 ккал/моль (в (13) приведено значение -292 ккал/моль; расхождение связано, главным образом, с ошибкой в знаке теплового эффекта, допущенной авторами (13)). Принимая теплоту сублимации: $\Delta H_{s298(WF_{4,K})}^0 = 24$ ккал/моль, получаем $\Delta H_{f,298(WF_4, \Gamma)}^0 \cong -240$ ккал/моль (ориентировочно).

В связи с отсутствием сведений о $MX_3(\Gamma)$ для $MX_4(\Gamma)$ принято:

$$D_{298}^0(MX_3-X) \cong 1/4 \Delta H_{ат 298(MX_4, \Gamma)}^0 - RT.$$

Из зависимости для фторидов вольфрама видно, что для WF_5 энергия разрыва связи минимальна. Теплота реакции его диспропорционирования: $WF_5(\Gamma) \rightarrow 1/2 WF_4(\Gamma) + 1/2 WF_6(\Gamma)$ составляет: $\Delta H \leq -2$ ккал/моль.

Так как разности энергий последовательного разрыва связей равны энергиям соответствующих валентных состояний ($E_{вс}$), можно полагать, что эффект, определяющий большие энергетические затраты на $E_{вс}$ при переходе от $W^{(IV)}$ к $W^{(V)}$ у фторидов вольфрама, связан с возбуждением $d^4s^2 \rightarrow d^5s$. У хлоридов вольфрама этот эффект выражен меньше (в связи с увеличением отталкивания атомов хлора), а у хлоридов молибдена он практически отсутствует (основное состояние атома Mo соответствует конфигурации d^5s).

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
23 I 1974

Институт высоких температур
Академии наук СССР
Москва

Ивановский химико-технологический
институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Schröder, F. I. Grewe, Chem. Ber., B. 103, 1536 (1970). ² I. H. Canterford, R. Colton, Halides of the Second and Third Row Transition Metals, 1968. ³ Г. В. Романов, В. П. Спиридонов, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, т. 1, 126 (1968). ⁴ M. J. Wasile, G. R. Jones, W. E. Falconer, Intern. J. Mass-Spectr. Ion Physics, v. 10, 457 (1972). ⁵ H. Preiss, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 389, 280 (1972). ⁶ L. E. Alexander, J. R. Beattie, P. J. Jones, J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 210. ⁷ И. С. Горюкис, А. В. Гусаров, Л. Н. Горохов, I Всесоюзн. конфер. по химии пареообразн. неорг. соед., Тез. доклад., Минск, 1973. ⁸ T. I. Quelette, C. T. Ratcliffe, D. W. Sharp, J. Chem. Soc. A, v. 16, 2351 (1969). ⁹ А. В. Гусаров, Л. Н. Горохов, Теплофиз. высоких температур, т. 2, 535 (1964). ¹⁰ Термические константы вещества. в. I—VIII, Изд. АН СССР, 1970—1974. ¹¹ В. Я. Леонидов, В. С. Первов и др., ДАН, т. 205, № 2, 349 (1972). ¹² I. Schröder, F. I. Sieben, Chem. Ber., v. 103, 76 (1970). ¹³ J. Burgess, C. J. W. Fraser et al., J. Fluorine Chem., v. 3, 55 (1973—1974). ¹⁴ JANAF Thermochemical Tables. Sec. Ed., Dow. Chem. Comp., Midland, Michigan, 1971.