

УДК 546.161.2

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ
УСТОЙЧИВОСТЬ ГЕКСАФТОРИДОВ*Н. П. Галкин и Ю. Н. Туманов*

В статье рассмотрена возможность использования различных физико-химических характеристик гексафторидов *p*-, *d*- и *f*-элементов для сравнительной оценки их термической устойчивости и реакционной способности. В качестве характеристик использованы силовые постоянные молекул EF_6 , средняя энергия и длина связи, а также константы термодинамической устойчивости октаэдрических молекул EF_6 .

Показано, что силовые постоянные связи $\text{E} - \text{F}$ не могут служить объективными характеристиками термической устойчивости и реакционной способности всех гексафторидов для реакций, в которых разрывается больше чем одна связь $\text{E} - \text{F}$.

Объективным критерием оценки могут служить лишь константы термодинамической устойчивости при учете определенных схем диссоциации молекул EF_6 (полная или неполная диссоциация).

В пределах отдельных групп *4d*-, *5d*-, *5f*-элементов, а также S, Se, Te закономерности изменения силовых постоянных связи и термодинамической устойчивости к неполной диссоциации гексафторидов соответствуют экспериментально установленным последовательностям их термической устойчивости.

Библиография — 85 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	276
II. Основные группы гексафторидов	278
III. Связь изменений в силовых постоянных молекул гексафторидов с их термической устойчивостью и реакционной способностью	279
IV. Изменение значений средней энергии связи молекул гексафторидов в горизонтальных и вертикальных рядах	282
V. Межатомные расстояния и прочность связи	285
VI. Анализ термодинамической устойчивости молекул гексафторидов	285
VII. Анализ экспериментальных результатов по термической устойчивости и реакционной способности гексафторидов	290

I. ВВЕДЕНИЕ

Гексафториды — это класс фтористых соединений, образуемых некоторыми элементами, имеющими не менее шести *p*-, *d*- или *f*-валентных электронов. К настоящему времени идентифицированы гексафториды восемнадцати элементов: S, Cr, Se, Mo, Tc, Ru, Rh, Te, Xe, W, Re, Os, Ir, Pt, Po, U, Np, Pu. Кроме того, можно ожидать по аналогии образование гексафторидов Pd, I, At, Rn и Am.

Общими свойствами гексафторидов являются низкие температуры плавления и кипения, сравнительно высокая летучесть при обычных условиях (табл. 1). Молекулы гексафторидов — EF_6 — имеют, за исключением XeF_6 , конфигурацию правильного октаэдра точечной группы O_h с атомом элемента E в центре. Реакционная способность гексафторидов не одинакова. Одни гексафториды, как например CrF_6 , настолько неустойчивы, что могут быть синтезированы и изучены только при очень низ-

ТАБЛИЦА 1
Физико-химические свойства гексафторидов^{3,4,8}

Гексафторид	Тип характеристических электронов Э	Число несвязанных электронов	Симметрия основного состояния молекулы ЭF ₆	Температура плавления, °C	Температура кипения (сублимации) при $p=1\text{ atm}$, °C	Критическая температура, °C	Давление пара при 15°, мм. рт. ст.
SF ₆	3 p	0	A_{1g}	-50,4*	-63,7	45,5	—
SeF ₆	4 p	—	A_{1g}	-34,7*	-45,9	72,35	—
TeF ₆	5 p	—	A_{1g}	-37,0*	-38,9	83,25	—
PoF ₆	6 p	—	A_{1g}	—	—	—	—
CrF ₆	3 d	0	—	—	—	—	—
MoF ₆	—	0	A_{1g}	17,4	35	—	361
TcF ₆	4 d	1	$G_{3/2g}$	37,4	55,3	—	435
RuF ₆	—	2	F_{2g}	50,4	45,9	—	58
RhF ₆	—	3	$G_{3/2g}$	70	—	—	38
WF ₆	5 d	0	A_{1g}	2,0	17,5	—	698
ReF ₆	—	1	$G_{3/2g}$	18,5	33,7	—	358
OsF ₆	—	2	E_g, F_{2g}	32,1	45,9	—	312
IrF ₆	—	3	$G_{3/2g}$	43,8	53,6	177	227
PtF ₆	—	4	A_g	61,3	69,14	—	66
UF ₆	—	0	A_{1g}	64,1**	56,5	245	56
NpF ₆	5 f	1	$E_{5/2} u$	55,1**	55,2	—	64
PuF ₆	—	2	A_{1g}	51,6**	62,2	—	53
XeF ₆	—	2	—	26	—	—	12

* Под давлением собственного пара.

** Тройная точка.

ких температурах, другие (например, гексафторид серы) по своей химической инертности напоминают благородные газы.

Гексафториды привлекают большой интерес, так как гексафториды ряда элементов получаются и используются на отдельных этапах технологии производства ядерного горючего¹⁻³. Этим, в частности, объясняется появление большого количества работ по физико-химическим свойствам как индивидуальных гексафторидов, так и отдельных групп. Появились также обзорные работы по гексафторидам, из которых в первую очередь необходимо отметить работы Вейнстока²⁻⁴ и О'Доннела с сотр.⁵⁻⁸.

Основное внимание в работах Вейнстока удалено молекулярным постоянным гексафторидам. Однако имеются некоторые сведения о термической устойчивости гексафторидов^{3,4}. О'Доннел и сотр. сделали попытку систематизировать гексафториды некоторых элементов по их реакционной способности. Они, в частности, показали, что для гексафторидов элементов, расположенных вдоль групп периодической системы, реакционная способность падает, а термическая устойчивость возрастает от элементов с 3d-электронами к элементам с 5d-электронами⁵⁻⁷.

При решении некоторых практических задач, связанных с присутствием в химической системе гексафторидов нескольких элементов или их низших фторидов, возникает необходимость руководствоваться каким-либо хотя бы качественным критерием, чтобы предсказать потенциально-возможные изменения в системе. Термодинамический анализ в ряде случаев провести невозможно, так как термохимические и термо-

динамические константы многих фторидов неизвестны. С другой стороны, эмпирическая систематизация может оказаться ненадежной, поскольку скорость химической реакции зависит от условий опыта. Так например, в системе «гексафторид урана — водород» в зависимости от температуры, соотношения реагентов, влияния света могут получаться пентафторид урана, тетрафторид, трифторид или, так называемые, «промежуточные» фториды урана — U_2F_9 , U_4F_{17} и т. д. Недавно также считалось, что гексафториды молибдена и вольфрама являются энергичными фторирующими агентами^{9, 10}, однако более поздние исследования^{5, 11} показали, что эти два гексафторида очень инертны.

В настоящей работе рассматривается возможность использования различных физико-химических характеристик гексафторидов для сравнительной оценки их реакционной способности и термической устойчивости. Такими характеристиками могут служить силовые постоянные молекул $\mathcal{E}F_6$, энергии и длины связи $\mathcal{E}-F$ и константы равновесия реакций диссоциации гексафторидов. Сделана попытка выявить закономерности в термической устойчивости как для всего класса гексафторидов, так и для отдельных рядов.

II. ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ ГЕКСАФТОРИДОВ

В зависимости от характера электронной оболочки элемента, образующего гексафторид, или типа характеристических электронов этого элемента все гексафториды можно систематизировать по группам согласно их расположению в периодической системе Д. И. Менделеева. Расположение гексафторидов различных элементов в этих группах совпадает с расположением самих элементов или в периодах (горизонтальные ряды), или в группах (вертикальные ряды) периодической системы. Горизонтальные ряды гексафторидов — это группы гексафторидов $3d$ -(CrF_6), $4d$ -(MoF_6 , TcF_6 , RuF_6 , RhF_6), $5d$ -(WF_6 , ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 , PtF_6), $5f$ -элементов (UF_6 , NpF_6 , PuF_6). Вертикальные ряды гексафторидов: 1) гексафториды металлоидов шестой группы периодической системы — SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , PoF_6 ; 2) гексафториды переходных элементов VI группы — CrF_6 , MoF_6 , WF_6 , UF_6 ; 3) гексафториды элементов с одним неподеленным электроном — TcF_6 , ReF_6 , NpF_6 ; 4) гексафториды элементов с двумя неподеленными электронами RuF_6 , OsF_6 , PuF_6 ; 5) гексафториды элементов с тремя неподеленными электронами — RhF_6 , IrF_6 ; 6) гекса-

ТАБЛИЦА 2

Ширина полос полупоглощения некоторых гексафторидов (cm^{-1})⁴

Молекула	$\nu_{1/2}$		$\Delta\nu_{1/2}$	Молекула	$\nu_{1/2}$		$\Delta\nu_{1/2}$
	$\nu_1 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_3$			$\nu_1 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_3$	
MoF_6	20	31	0	WF_6	17	24	0
TcF_6	23	113	84	ReF_6	36	68	43
RuF_6	21	—	—	OsF_6	23	84	59
RhF_6	19	27	0	IrF_6	18	26	0
PtF_6				PtF_6	20	26	0
Среднее*	21	29	—	Среднее*	20	25	—

* Значения ширины полос для «иномальных» гексафторидов при усреднении не учитывались.

фторид платины — PtF_6 . Атом платины в этой молекуле имеет четыре неподеленных электрона, которые, если судить по типу основного состояния молекулы PtF_6 (табл. 1), спарены. Гексафторид ксенона, молекула которого не относится к точечной группе симметрии O_h , занимает особое место.

Основные электронные состояния молекул одиннадцати гексафторидов элементов S, Se, Te, Mo, W, U, Np, Pu, Rh, Ir, Pt или невырождены или их вырождение имеет преобладающе спиновый характер. Нормальные колебательные спектры этих молекул соответствуют симметрии O_h .

Колебательные спектры молекул гексафторидов Ts , Ru , Re , Os , по сравнению с предыдущими, имеют заметные аномалии, которые приписываются динамическому эффекту Яна — Теллера^{4, 12–15}. Согласно теореме Яна — Теллера¹⁶, орбитальное вырождение основного электронного состояния октаэдрических молекул снижается за счет искажения их конфигураций, т. е. за счет понижения симметрии молекул. Это так называемый статический эффект Яна — Теллера. В данном случае, однако, статический эффект Яна — Теллера не наблюдается, но вследствие электронно-колебательного взаимодействия наблюдаются аномалии в ИК-спектрах поглощения.

«Нормальные» гексафториды обычно характеризуются двумя характерными в ИК-спектре полосами, соответствующим составным частотам $\nu_1 + \nu_3$ и $\nu_2 + \nu_3$ в области 1140 — 1710 см^{-1} и имеющими почти одинаковые интенсивности и контур (табл. 2). Для каждой молекулы длинноволновая полоса соответствует составной частоте $\nu_2 + \nu_3$, а коротковолновая — частоте $\nu_1 + \nu_3$. Однако, если контуры полос $\nu_1 + \nu_3$ как для «нормальных», так и для «аномальных» гексафторидов практически одинаковы, то контуры полос $\nu_2 + \nu_3$ для разных типов гексафторидов различаются, что является качественным критерием «аномальности» гексафторида.

Зависимости наблюдаемых частот от числа неподеленных валентных электронов в молекулах «нормальных» гексафторидов, построенные Вейнстоком и Гудмэном^{3, 4}, позволяют оценить значения колебательных частот ν_2 и ν_5 , которые имели бы молекулы гексафторидов технеция, рутения, рения и осмия при отсутствии динамического эффекта Яна — Теллера. Точки, соответствующие частотам ν_2 и ν_5 «аномальных» гексафторидов выпадают из построенных графических зависимостей. Интересно отметить, что аномалии в колебательных спектрах гексафторидов $4d$ - и $5d$ -элементов не повторяются в ряду гексафторидов $5f$ -элементов.

III. СВЯЗЬ ИЗМЕНЕНИЙ В СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ МОЛЕКУЛ ГЕКСАФТОРИДОВ С ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

В некоторых обзорах (например^{5, 6}) делаются попытки связать закономерности в изменении реакционной способности гексафторидов в первом вертикальном ряду (CrF_6 , MoF_6 , WF_6 , UF_6) со значениями валентной силовой постоянной (f_d по терминологии Вильсона¹⁷) и средней энергии связи \bar{E} —F. Необходимо сделать несколько замечаний общего характера об оценке реакционной способности гексафторида с помощью силовой постоянной. Силовая постоянная * f_d , где $f_d = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2} \right)_{q \rightarrow 0}$, V — потенциальная энергия молекулы, q — колебательная координата, характеризует сопротивление молекулы деформации равновесной конфигурации. Но даже для двухатомных молекул не существует однозначной

* Для двухатомных молекул.

связи между силовой постоянной и энергией диссоциации¹⁸. Величина $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right)_{q \rightarrow 0}$ характеризует лишь кривизну потенциальной ямы вблизи положения равновесия, но не обязательно указывает ее глубину¹⁹.

Множественность моделей, предлагаемых для описания силового поля многоатомной молекулы, определяется набором упругих элементов, число которых больше числа химических связей и числа независимых ядерных координат. Однако, независимо от выбора модели, ни один из видов коэффициентов не может дать простой индивидуальной характеристики связи в многоатомной молекуле²⁰. Растижение одной связи затрагивает целую группу элементов, поскольку валентная силовая постоянная (f_d) включает взаимодействие двух атомов не только между собой, но и с другими структурными элементами молекулы. Только набор силовых постоянных характеризует индивидуальную связь в многоатомной молекуле²¹.

Рассмотрим в какой мере значения различных силовых постоянных молекул гексафторидов могут характеризовать их термическую устойчивость и реакционную способность.

В данной работе используется терминология, принятая Клаассеном²²:

- 1) f_d — валентная силовая постоянная;
- 2) f_a — деформационная силовая постоянная угла между связями;

Константы взаимодействия

- 3) f_{dd} — связей под прямым углом друг к другу;
- 4) f_{aa} — смежных углов, лежащих в одной плоскости;
- 5) f_{da} — угла со связями, образующими его стороны;
- 6) δ — двух противоположных связей;
- 7) γ — угла со связью, перпендикулярной его плоскости;
- 8) k — угла с углом в перпендикулярных плоскостях, имеющих общую связь;
- 9) ϵ — угла с углом, лежащих в перпендикулярных плоскостях, не имеющих общей связи.

Для молекул гексафторидов можно выделить семь независимых силовых постоянных⁴:

- 1) $A = f_d$;
- 2) $B = \delta$;
- 3) $C = 2f_{dd}$;
- 4) $D = 2(f_{da} - \delta)$;
- 5) $E = f_a - \gamma$;
- 6) $F = 2(f_{aa} - \gamma)$;
- 7) $G = 2(k - \epsilon)$.

Нужно отметить, что анализ нормальных колебаний октаэдрических молекул гексафторидов и расчет силовых постоянных проводили многие исследователи^{4, 22–36}. Величины силовых постоянных зависят от выбора модели силового поля. В настоящей работе рассматриваются только значения силовых постоянных, приведенные в обзоре Вейнстока и Гудмэна⁴. Эти величины представлены в табл. 3.

На рис. 1, 2 приведена графическая интерпретация зависимостей силовых постоянных молекул EF_6 от зарядового числа элемента Э (см. стр. 284).

ТАБЛИЦА 3

Силовые постоянные октаэдрических гексафторидных молекул⁴,
 $\frac{\text{см}^{-1}}{(0,01\text{А})^2}$ ⁴

Силовая постоянная	SF_6	SeF_6	MoF_6	TeF_6	RuF_6	RhF_6	TeF_6	WF_6
<i>A</i>	28,163	25,663	24,673	24,483	23,304	21,770	26,032	26,480
<i>B</i>	-1,125	0,666	1,673	0,860	0,331	-0,654	0,773	2,246
<i>C</i>	3,580	1,232	2,597	1,888	1,268	0,986	0,711	0,709
<i>D</i>	5,634	2,160	0,713	0,720	0,767	0,806	0,499	0,488
<i>E</i>	4,346	2,648	0,843	1,083	1,199	1,260	1,090	0,970
<i>F</i>	0,443	0,316	-0,555	-0,183	0,050	0,224	-0,317	-0,455
<i>G</i>	0,848	0,676	-0,415	0,214	0,205	0,234	-0,002	0,454

	ReF_6	OsF_6	IrF_6	PtF_6	UF_6	NpF_6	PuF_6	
<i>A</i>	26,353	26,185	25,181	23,033	19,412	19,029	18,451	
<i>B</i>	1,802	1,190	0,209	-1,033	0,066	-0,814	-0,425	
<i>C</i>	2,293	1,744	1,418	1,322	3,038	2,702	2,314	
<i>D</i>	0,480	0,531	0,543	0,526	0,210	0,244	0,255	
<i>E</i>	1,243	1,400	1,432	1,446	0,663	0,832	0,899	
<i>F</i>	-0,006	0,307	0,476	0,605	0,083	0,229	0,255	
<i>G</i>	0,173	0,194	0,213	0,168	0,400	0,050	0,035	

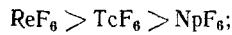
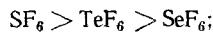
Анализ представленных зависимостей позволяет сделать следующие выводы: 1) валентная силовая постоянная превышает примерно на порядок все остальные силовые постоянные; это является общим правилом³⁷; 2) независимые силовые постоянные молекул гексафторидов *A*, *B*, *E* и частично *G* возрастают от 4d- к 5d-элементам и резко уменьшаются к 5f-элементам; 3) постоянные *C* и *F* также возрастают при переходе от 4d- к 5d-элементам. При переходе к 5f-элементам константа *C* возрастает, а константа *F* меняется для каждого из вертикальных рядов по-различному; 4) константа *D* при движении вниз по вертикальным рядам уменьшается; 5) константы *A*, *B*, *C* и частично *G* при движении слева направо вдоль рядов 4d-, 5d- и 5f-элементов резко уменьшаются, что совпадает с изменениями термической стабильности гексафторидов⁴; 6) константы *D*, *E*, *F* возрастают вдоль рядов 4d-, 5d- и 5f-элементов (при движении слева направо).

Можно констатировать, что изменения для большинства силовых постоянных вдоль горизонтальных и вертикальных рядов гексафторидов имеет такой же характер, как и для валентных силовых постоянных f_d (*A*). Силовые постоянные молекул гексафторидов серы, селена и теллура приведены лишь для сравнения.

Анализ потенциально-возможных конфигураций молекулы гексафторида ксенона³⁸ показал, что эта молекула не может иметь структуру правильного октаэдра. Для нее более вероятна модель, близкая к структуре молекулы гептафторида иода, в которой отсутствующую связь заменяет электронная пара ксенона. Это подтверждается как анализом ИК-спектра гексафторида ксенона³⁹, так и результатом исследования его структуры методом электронной дифракции^{40, 41}. Поэтому молекулу XeF_6 нельзя сравнивать с другими гексафторидными молекулами по силовым постоянным.

На основании предположения о взаимосвязи силовых постоянных, термической стабильности и реакционной способности молекул ЭF_6 последние по их термической стабильности можно расположить следующим образом:

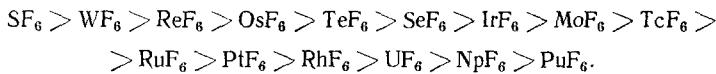
Вертикальные ряды



Горизонтальные ряды



Расположение всех элементов в один ряд дает следующую последовательность:



Последний ряд, по-видимому, не отражает в полной мере реальное соотношение в значениях термической стабильности и реакционной способности указанных гексафторидов. Поэтому прежде чем обратиться, в сравнительном плане, к анализу экспериментальных фактов, следует проанализировать упомянутые закономерности другими методами.

IV. ИЗМЕНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ СРЕДНЕЙ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МОЛЕКУЛ ГЕКСАФТОРИДОВ В ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ И ВЕРТИКАЛЬНЫХ РЯДАХ

Средняя энергия связи E_0 молекулы ЭF_n определяется формулой

$$E_0 = \frac{D_0^0}{n}, \quad (1)$$

где D_0^0 — теплота атомизации молекулы, n — число связей.

Значения D_0^0 известны не для всех гексафторидов, а точность расчетов или оценок некоторых из них невелика. Можно, например, упомянуть о расхождении данных различных авторов по теплоте образования газообразного гексафторида плутония: -460 ккал/моль⁴², -473 ккал/моль⁴³, $-411,2$ ккал/моль⁴⁴, -418 ± 8 ккал/моль⁴⁵. Последнюю величину рекомендовал Рэнд⁴⁵, как наиболее точную.

Значения энергии связи и теплот атомизации некоторых гексафторидов приведены в табл. 4. Для большинства известных гексафторидов теплоты образования известны только при стандартных условиях, т. е. $\Delta H_{f,298}^0$ и для нахождения D_0^0 ($-\Delta H_0^0$) необходим расчет поправки по уравнению:

$$\left[\frac{\partial (\Delta H_T^0)}{\partial T} \right]_p = \Delta C_p, \quad (2)$$

где ΔC_p — разность изменений теплоемкости от 0 до 298° К.

ТАБЛИЦА 4

Значения теплот образования, теплот атомизации, энергий и длин связи молекул гексафторидов

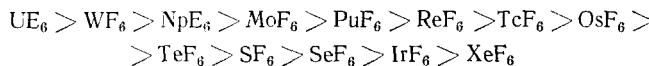
Гексафторид	Ссылки на литературу	Теплота образования гексафторидов из элементов при стандартных условиях ΔH_f° , ккал/моль	Ссылки на литературу	Теплота атомизации гексафторида при стандартных условиях $-D_{\infty}^{\circ}$, ккал/моль	Ссылки на литературу	Теплота атомизации гексафторида при арболотном нуле D_0° , ккал/моль*	Ссылки на литературу	Энергия разрыва связи E_0° , ккал	Ссылки на литературу	Длина связи Э—F, Å	Ссылки на литературу
SF_6	—291,7	46	478,93	51	474,6	55	79,0	—	1,564 \pm 0,01	57	—
SeF_6	—266,9	46	439,2	51	434,9	56	72,5	—	1,688 \pm 0,040	57	—
TeF_6	—327,2	46	487,7	51	483,2	55	80,6	—	1,84 \pm 0,03	58	—
MoF_6	—382	47	653,5	51,52	649,2	55	108,2	—	1,83	60	—
TcF_6	—300	42	569	51,52	565	55	94,2	—	1,8512	56	—
RuF_6	—	—	—	—	—	—	—	—	1,8775	60	—
RhF_6	—	—	—	—	—	—	—	—	1,8738	60	—
WF_6	—411,5	48	729	51,53	725	55	120,9	—	1,833	59	—
ReF_6	—278	42	577	49,51	573	—	~95,5	—	—	—	—
OsF_6	—225	42	526	51,52	522	—	~86,9	—	1,83	22	—
IrF_6	—130	42	403,8	51,52	399,5	55	66,55	—	1,833	22	—
PtF_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UF_6	—540,5	49	740,5	54	735,96	55	122,64	—	1,994	22	—
NpF_6	—461	42	680	51,52	675,6	55	112,8	—	1,980	22	—
PuF_6	—418	45	624	51,52	619,5	55	103,21	—	1,972	22	—
XeF_6	—82,9	50	—	—	—	—	32,3	50	1,90	38	—
ккал при 393° К											

* Оценка по формуле (2).

Точность определения величин ΔH_f° обычно не настолько велика, чтобы вводить эту поправку, но тем не менее в данной работе поправка сделана.

Из анализа результатов, представленных в табл. 4, видно, что значения энергии связи уменьшаются в горизонтальных рядах слева направо, так же как и значения валентных силовых постоянных (A), постоянных B , C и отчасти G (см. рис. 1, 1, 2, 3; рис. 2, 3). Что касается вертикальных рядов, то здесь энергия связи в ряду гексафторидов $4d$ - $5d$ - и $5f$ -элементов возрастает. В ряду гексафторидов серы, селена, теллура энергия связи Э—F равна 79,0; 72,5 и 80,6 ккал/моль соответственно. Наименьшую энергию разрыва (всего 32,3 ккал/моль) имеет связь Xe—F .

Таким образом, если предположить, что средняя энергия связи характеризует термическую стабильность и реакционную устойчивость молекул гексафторидов (как это сделано в работе⁵), то гексафториды можно разместить в ряд по уменьшению термической стабильности следующим образом:



Противоречия этой последовательности с экспериментальными данными по устойчивости и реакционной способности гексафторидов будут обсуждены ниже.

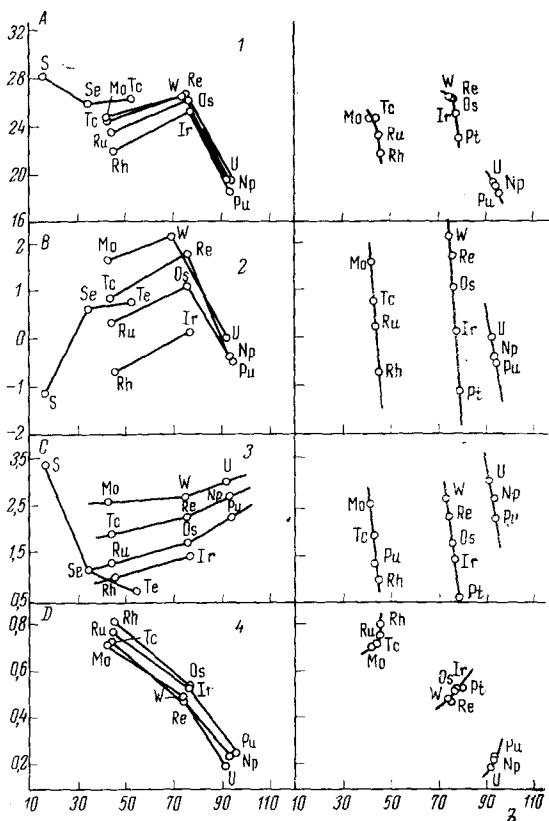


Рис. 1. Зависимости силовых постоянных, A , B , C , D в молекулах ЭF_6 от зарядового числа центрального атома элемента Э в вертикальных и горизонтальных рядах гексафторидов

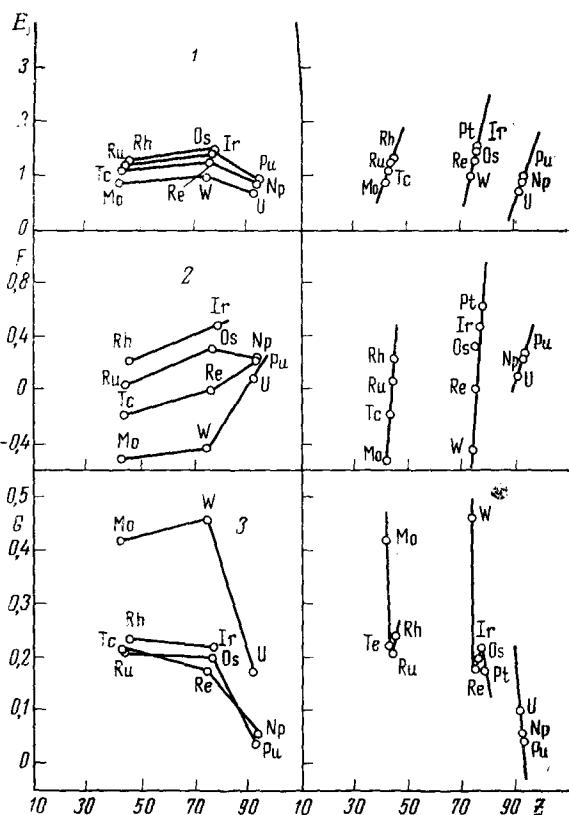


Рис. 2. Зависимости силовых постоянных E , F , G в молекулах ЭF_6 от зарядового числа элемента Э в вертикальных и горизонтальных рядах гексафторидов

V. МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ И ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ

Использование межатомных расстояний Э—F для характеристики химических свойств гексафторидов (см. табл. 4) кажется сомнительным. В ряду гексафторидов урана, нептуния и плутония межатомные расстояния Э—F уменьшаются, но в рядах гексафторидов 4d- и 5d-элементов подобную последовательность установить трудно. Вероятно, уравнение Баджера⁶¹, с использованием которого найдены величины связей Э—F (например^{58, 60}), не обеспечивает необходимой точности из-за зависимости расчетных силовых постоянных от модели силового поля.

VI. АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МОЛЕКУЛ ГЕКСАФТОРИДОВ

Строгой характеристикой реакции диссоциации какого-либо химического соединения является его термодинамическая устойчивость в этой реакции. Термодинамическая устойчивость характеризуется обратным значением константы равновесия (K_p) соответствующей реакции диссоциации:

$$\alpha = \frac{1}{K_p} = \exp \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta \Phi_T^*}{R} \right), \quad (3)$$

где $\Delta \Phi_T^*$ — изменение приведенного термодинамического потенциала реакции диссоциации, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Величины $K_p(\alpha)$ можно связать с соответствующими выходами продуктов диссоциации гексафторидов. Например, для реакции



$$\alpha = \frac{(1-x)(1+6x)}{4,6656 \cdot 10^4 \cdot x^7 \cdot p^6}, \quad (5)$$

где p — давление, x — количество прореагировавших молей гексафторида.

Значения α зависят как от изменения энталпии (ΔH°), так и от изменения приведенного термодинамического потенциала ($\Delta \Phi_T^*$), который рассчитывается по энергетическим и геометрическим молекулярным постоянным.

Термодинамические функции газов, состоящих из многоатомных молекул (включая и молекулы ЭF₆), рассчитываются во многих случаях в приближении модели жесткий ротор — гармонический осциллятор. Рассчитываются составляющие термодинамических функций, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движениями. Это связано с тем, что основные электронные состояния многоатомных молекул, как правило, являются синглетными, поэтому статистическая сумма по внутримолекулярным движениям многоатомной молекулы равна статической сумме по колебательным и вращательным состояниям основного электронного состояния¹⁷. Полученные значения термодинамических функций называются виртуальными, поскольку они не включают в себя составляющие ядерных спинов и смещения изотопов.

Мультиплетность основного электронного состояния учитывается введением в термодинамические функции слагаемого $R \ln p_m$, где p_m — статистический вес этого состояния.

Принимается¹⁷, что основные электронные состояния многоатомных молекул, имеющих четное число электронов, являются синглетными (статистический вес состояния равен 1); электронные состояния с одним свободным электроном имеют статистический вес 2. Некоторые авторы провели расчет термодинамических свойств ряда гексафторидов в при-

ТАБЛИЦА 5

Основные колебательные частоты молекул гексафторидов

Молекула*	ν_1 (1)	ν_2 (2)	ν_3 (3)	ν_4 (3)	ν_5 (3)	ν_6 (3)
SF_6	770	640	639	614	522	349
SeF_6	708	(661)	780	437	(403)	(262)
TeF_6	701	674	752	325	313	(195)
PoF_6	[700]	[682]	[741]	[253]	[243]	[144]
MoF_6	741	643	741	262	(312)	(122)
TcF_6	(712)	(639)**	748	265	(257)**	[174]
RuF_6	(675)	(624)**	735	275	(283)**	[186]
RhF_6	(634)	(592)	724	283	269	(189)
PdF_6	[590]	[525]	[711]	[280]	[258]	[191]
WF_6	(771)	(673)	711	258	(315)	(134)
ReF_6	755	(671)**	715	257	(295)**	(193)
OsF_6	(733)	(668)**	720	272	(276)**	[205]
IrF_6	(701)	(646)**	719	276	(258)	(206)
PtF_6	655	(600)	705	273	(242)	[211]
UF_6	667	535	624	(184)	(201)	(140)
NpF_6	(648)	(528)	624	(198)	(205)	(165)
PuF_6	(628)	(523)	616	(203)	(211)	(173)
AmF_6	[609]	[500]	[603]	[205]	[216]	[178]
CrF_6	(720)	(650)	790	[266]	[309]	[110]

* В скобках после ν_1 , ν_2 и т. д. указана степень вырождения данного колебания.

** Оценка проведена по зависимости частот колебаний от числа несвязанных электронов в молекулах гексафторидов⁴; это предполагаемые частоты при отсутствии электронно-колебательного взаимодействия. В круглых скобках приведены частоты, полученные по упомянутой зависимости и практически совпадающие с экспериментально наблюдаемыми; в квадратных скобках — частоты, вычисленные из комбинационных частот.

ближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор. В интервале 50—1600° К при $p=1$ atm рассчитаны значения энтропии, приведенного термодинамического потенциала, теплоемкости, изменения энталпии для гексафторидов урана⁵⁵, плутония^{55, 62}, молибдена, вольфрама, иридия, нептуния⁵⁵, в интервале 50—2000° К — для гексафторидов рутения, родия⁶⁰, технеция⁵⁶. Нужно отметить, что некоторые из молекулярных констант, использованные Нагараджаном для расчета термодинамических функций вышеперечисленных гексафторидов, позднее уточнены Вейнстоком и Гудмэном⁴ (см. табл. 5). Так пересмотрены значения частоты ν_6 для гексафторидов молибдена и вольфрама, ν_2 для гексафторида технеция и т. д. Величина длины связи Mo—F в молекуле MoF_6 , принятая Нагараджаном 1,56 Å⁶³, не согласуется с более поздней величиной в 1,83 Å⁵⁹. Кроме того, нигде в расчетах не учтен статистический вес основного электронного состояния в случае его вырождения. Это касается гексафторидов технеция, рутения, родия, рения, осмия, иридия, нептуния.

По Моффиту⁶⁴ низшие электронные состояния молекул гексафторидов рения и осмия орбитально вырождены, и теорема Яна — Теллера предсказывает нестабильность октаэдрической конфигурации. Эта нестабильность, как уже упоминалось выше, не приводит к статистическому искаению симметричной конфигурации в газовой фазе. Об этом свидетельствует аналогия электронных спектров молекул гексафторидов рения и осмия, с одной стороны, и гексафторидов иридия и платины, — с другой. Для двух последних гексафторидов теорема Яна — Теллера не предсказывает нестабильности октаэдрической конфигурации. Число электронных полос в спектрах всех четырех гексафторидов соответствует

числу, предсказываемому теорией поля лигандов для конфигурации с симметрией O_h ; отсутствие статических искажений молекул EF_6 доказано с помощью электронографии⁴ и анализом ИК-спектров «аномальных» гексафторидов. В случае статических искажений можно было бы ожидать, что силовые постоянные более длинных связей (или больших углов) отличались бы от силовых постоянных для более коротких связей (или меньших углов); кроме того, можно было бы наблюдать расщепление инфракрасных абсорбционных полос. Аналогии колебательных спектров расшифровываются на основе электронно-колебательного взаимодействия^{12, 65}. Количественно это взаимодействие исследовано Вейнстоком и сотр.^{4, 14, 15, 66}.

Эмпирические зависимости значений основных частот колебаний от числа несвязанных электронов⁴ позволили Вейнстоку и Гудмэну оценить частоты неизученных (CrF_6 , PoF_6) и даже не синтезированных (AmF_6) гексафторидов. Влияние электронно-колебательного взаимодействия на термодинамические свойства также оценено Вейнстоком и Гудмэном⁴ (см. табл. 6). Полученные поправки ($\Delta\Phi_T^*$ и ΔS_T^0) практически ничтожны для TcF_6 и ReF_6 в интервале 200—900° К. Такая погрешность при расчете термодинамических функций возможна за счет ошибки в 1—2 см^{-1} при оценке частот колебаний.

Для гексафторидов осмия и рутения поправки являются величинами того же порядка, что и поправки для ReF_6 и TcF_6 , значения которых приведены в табл. 6. Это означает, что для расчета термодинамических свойств гексафторидов рения, технеция, рутения и осмия можно использовать значения частот v_2 и v_5 (табл. 5) без дополнительных поправок.

В табл. 7 представлены значения приведенного термодинамического потенциала нескольких гексафторидов, необходимые для расчета их термодинамической устойчивости. Эти величины рассчитаны в приближении жесткого ротора — гармонического осциллятора с учетом поправок на частоты, сделанных в обзоре⁴, и на вырождение основного электронного состояния.

Величины приведенного термодинамического потенциала элементов, образующих гексафториды, взяты из монографии Куликова⁵² и работы⁶⁷. По формуле (3) рассчитаны константы термодинамической устойчивости гексафторидов некоторых элементов (табл. 8).

На рис. 3 представлены изменения логарифмов констант термодинамической устойчивости гексафторидов в вертикальных рядах при 298, 1200 и 2400° К. Анализ этих зависимостей позволяет сделать следующие выводы:

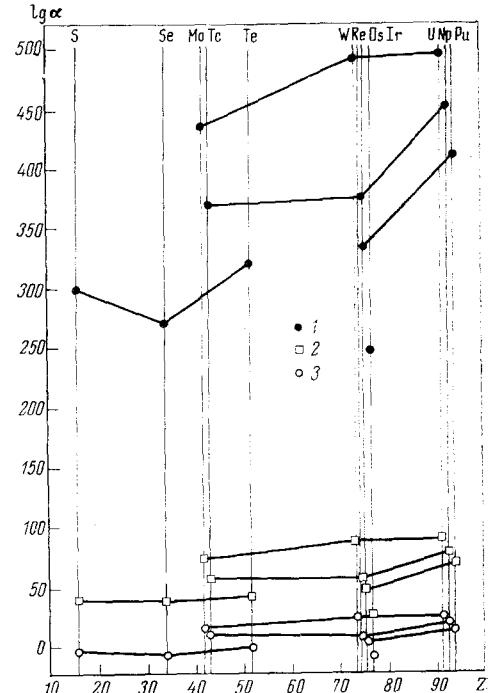


Рис. 3. Зависимость логарифмов констант термодинамической устойчивости гексафторидов от величины зарядового числа центрального атома (1 — 298; 2 — 1200; 3 — 2400° К)

ТАБЛИЦА 6

Влияние электронно-колебательного взаимодействия на термодинамические свойства гексафторидов⁴

Гексафторид	Т, °К	$\Delta\Phi_T^*$, кал/моль·град	$\Delta(H_T^0 - H_0^0)$, кал/моль	ΔS_T^0 , кал/моль·град
ReF ₆	200	0,103	18,5	0,196
	298,15	0,136	20,2	0,203
	900	0,175	12,4	0,189
TcF ₆	200	0,087	17,1	0,172
	298,15	0,117	19,1	0,181
	900	0,154	11,1	0,166

1. Термодинамическая устойчивость гексафторидов к реакциям атомизации уменьшается вдоль горизонтальных рядов ($4d$ -, $5d$ - и $5f$ -элементы).

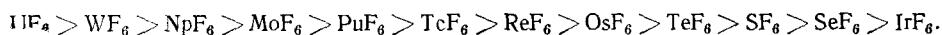
2. Расположение гексафторидов в порядке уменьшения термодинамической стабильности мало зависит от температуры. Самыми устойчивыми в вертикальных рядах являются гексафториды актинидных элементов:



Однако разница в значениях $lg \alpha$ при повышении температуры уменьшается, что обусловлено возрастанием роли энтропийного фактора в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ по сравнению с тепловым эффектом реакции.

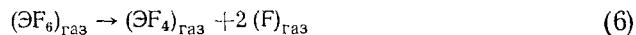
3. В ряду гексафторидов металлоидов устойчивость падает от гексафторида серы к гексафториду селена, но резко возрастает к гексафториду теллура, так что $TeF_6 > SF_6 > SeF_6$.

4. Расположение гексафторидов в ряд в порядке уменьшения термодинамической устойчивости к реакции атомизации записывается следующим образом:



Положение гексафторидов в этом ряду в значительной мере зависит от точности определения ΔH_0^0 (табл. 4). Гексафторид ксенона в этом ряду должен занимать последнее место.

Рассмотрим изменения термодинамической устойчивости гексафторидов в реакциях частичной диссоциации в первом вертикальном и третьем горизонтальном рядах. В качестве такой реакции можно рассмотреть разложение до тетрафторидов:



Необходимые для расчета констант устойчивости значения приведенного термодинамического потенциала тетрафторидов рассчитаны в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор с использованием эмпирического метода оценки эквивалентных геометрических и энергетических констант⁶⁸. Результаты расчета представлены в табл. 10. Расчет проведен только для шести гексафторидов, так как только для них удалось вычислить тепловые реакции при стандартной температуре (298,16° К) и абсолютном нуле (табл. 9).

Значения логарифмов констант термодинамической устойчивости гексафторидов уменьшаются вдоль ряда $5f$ -элементов слева направо.

При расположении данных гексафторидов в общий ряд в порядке понижения термической устойчивости к реакции (6) наблюдается до 2300° К последовательность: $WF_6 > MoF_6 > UF_6 > SF_6 > NpF_6 > PuF_6$. Выше 2300° К SF_6 и NpF_6 меняются местами.

ТАБЛИЦА 7

Значения приведенного термодинамического потенциала некоторых гексафторидов (кал/моль·град.) при $p=1$ атм в состоянии идеального газа

$T, ^\circ\text{K}$	SF_6	SeF_6	TeF_6	MoF_6	TeF_6	WF_6	ReF_6	OsF_6	IrF_6	UF_6	NpF_6	PuF_6
298	56,64	59,06	62,42	64,46	65,90	65,11	66,63	66,93	66,68	68,74	69,48	67,36
400	62,01	64,24	68,13	70,52	71,83	71,16	72,56	72,84	72,65	75,44	76,08	73,93
800	74,88	80,07	85,06	88,10	89,30	88,67	89,89	90,43	90,06	94,26	94,73	92,54
1200	85,21	91,46	96,88	100,47	101,82	100,71	101,87	102,10	102,08	106,85	107,26	105,06
1600	93,38	100,27	105,91	109,32	110,47	109,86	110,99	111,22	111,23	116,30	116,67	114,48
2000	100,14	107,43	113,22	116,72	117,84	117,23	118,34	118,57	118,60	123,86	124,22	122,02
2400	105,84	113,46	119,34	122,85	124,01	123,40	124,50	124,73	124,77	130,45	130,50	128,30
2800	110,82	118,67	124,61	128,49	129,32	128,74	129,80	130,03	130,07	135,55	135,89	133,69
3200	115,21	123,24	129,24	132,84	133,37	133,36	134,45	134,67	134,73	140,28	140,61	138,44
3600	119,16	127,33	133,36	136,99	138,40	137,51	138,45	138,75	138,85	144,37	144,82	142,62
4000	122,72	131,01	137,08	141,85	141,25	141,90	142,43	142,60	142,66	148,58	148,58	146,38

ТАБЛИЦА 8

Константы термодинамической устойчивости гексафторидов

$T, ^\circ\text{K}$	SF_6	SeF_6	TeF_6	MoF_6	TeF_6	WF_6	ReF_6	OsF_6	IrF_6	UF_6	NpF_6	PuF_6
1200	$2,24 \cdot 10^{41}$	$4,42 \cdot 10^{42}$	10^{46}	$3,41 \cdot 10^{57}$	$1,45 \cdot 10^{60}$	$4 \cdot 10^{91}$	$5,62 \cdot 10^{81}$	$5,62 \cdot 10^{61}$	$1,91 \cdot 10^{30}$	$4,47 \cdot 10^{93}$	$1,59 \cdot 10^{63}$	$1,59 \cdot 10^{83}$
1600	$6,32 \cdot 10^{49}$	$4,47 \cdot 10^{34}$	$5,61 \cdot 10^{23}$	$5,38 \cdot 10^{47}$	$5 \cdot 10^{34}$	$4,78 \cdot 10^{55}$	$7 \cdot 93 \cdot 10^{36}$	$1,26 \cdot 10^{28}$	$6,31 \cdot 10^{59}$	$2 \cdot 10^{52}$	$7,94 \cdot 10^{82}$	
2000	$8,69 \cdot 10^6$	$5,43 \cdot 10^3$	$4,47 \cdot 10^{10}$	$7,88 \cdot 10^{29}$	$3 \cdot 17 \cdot 10^{49}$	$2 \cdot 10^{38}$	$1,26 \cdot 10^{20}$	$1,15 \cdot 10^{14}$	$7,95 \cdot 10^{39}$	$7,93 \cdot 10^{33}$	$7,94 \cdot 10^{27}$	
2400	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	$6,38 \cdot 10^1$	$9,43 \cdot 10^{17}$	$1,66 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^{27}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	$4,47 \cdot 10^4$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{26}$	$2 \cdot 3 \cdot 10^{21}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
2800	$4,48 \cdot 10^{-8}$	$4,48 \cdot 10^{-10}$	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$4,24 \cdot 10^9$	$9,6 \cdot 10^1$	$1,74 \cdot 10^{17}$	$3,39 \cdot 10^2$	$8,84 \cdot 10^{-3}$	$2,82 \cdot 10^{-12}$	$2,82 \cdot 10^{14}$	$3,8 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^8$
3200	$3,02 \cdot 10^{-13}$	$4,67 \cdot 10^{-15}$	$6,03 \cdot 10^{-10}$	$4,63 \cdot 10^3$	$2,35 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^8$	$1,13 \cdot 10^{-8}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	$2,37 \cdot 10^{-15}$	$5,94 \cdot 10^5$	$5,94 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^1$
3600	$7,07 \cdot 10^{-17}$	$5,49 \cdot 10^{-18}$	$1,42 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$	$4,46 \cdot 10^2$	$4,22 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-11}$	$3,98 \cdot 10^{-19}$	$6,02 \cdot 10^3$	$2,82$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
4000	$1,2 \cdot 10^{-19}$	$1,55 \cdot 10^{-20}$	$2,83 \cdot 10^{-17}$	$2,69 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-11}$	$7,24 \cdot 10^{-15}$	$8,9 \cdot 10^{-21}$	$2,56 \cdot 10^{-1}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$6,68 \cdot 10^{-8}$

ТАБЛИЦА 9

Изменение энталпии при диссоциации гексафторидов по реакции (6) при стандартных условиях (298, 16°К) и абсолютном нуле, ккал/моль

Гексафторид	ΔH_{298}^0	ΔH^0	Ссылки на литературу, используемую при расчете	Гексафторид	ΔH_{298}^0	ΔH^0	Ссылки на литературу, используемую при расчете
UF ₆	184,4	181,4	49,69,70	WF ₆	234	232	42,48
NpF ₆	131	129	42,71	MoF ₆	194	191	42,47
PuF ₆	102,5	101,3	45	SF ₆	—	152,261	17

ТАБЛИЦА 10

Константы термодинамической устойчивости гексафторидов к реакции (6)

T°, K	UF ₆	NpF ₆	PuF ₆	WF ₆	MoF ₆	SF ₆
800	10^{33}	$1,32 \cdot 10^{21}$	$2,24 \cdot 10^{13}$	$1,78 \cdot 10^{48}$	$7,93 \cdot 10^{-7}$	$4,36 \cdot 10^{28}$
1200	$1,12 \cdot 10^{17}$	$1,12 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^3$	$5,38 \cdot 10^{26}$	$1,13 \cdot 10^{20}$	$2,1 \cdot 10^{14}$
1600	$1,2 \cdot 10^9$	$1,23 \cdot 10^8$	$1,04 \cdot 10^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{16}$	$1,76 \cdot 10^{11}$	$1,48 \cdot 10^4$
2000	$2,76 \cdot 10^4$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$5,49 \cdot 10^9$	$7,24 \cdot 10^5$	$8,9 \cdot 10^{-1}$
2400	$1,66 \cdot 10^1$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$3,03 \cdot 10^5$	$2,21 \cdot 10^2$	$1,23 \cdot 10^{-3}$
2800	$8,92 \cdot 10^{-1}$	$2,81 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^2$	$6,88 \cdot 10^0$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
3200	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$1,61 \cdot 10^0$	$9,10^{-3}$	$3,81 \cdot 10^{-7}$

VII. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЕКСАФТОРИДОВ

По химической активности * гексафториды металлоидов сильно отличаются от гексафторидов металлов. Гексафториды металлоидов, за исключением гексафторида полония, характеризуются необычайной химической инертностью. В упомянутых уже обзорах Вейнстока^{2, 3} сообщено, что термическая устойчивость в этом ряду уменьшается, а химическая активность возрастает от гексафторида серы к гексафториду теллура, причем самому активному из трех гексафторидов TeF₆ требуется не менее 24 часов для полного гидролиза при комнатной температуре³. Относительно термической устойчивости шестифтористой серы сейчас известно достаточно. Гексафторид серы устойчив в электрической дуге⁷², что объясняется³ высокой термической устойчивостью молекул SF₆. При 2300—2500°К молекулы гексафторида серы диссоциируют на атомы⁴⁶. Выделены разнообразные фрагменты молекул SF₆, получаемые в электрической дуге^{73, 74}. Причиной высоких изолирующих свойств гексафторида серы является, по-видимому, высокое сродство к электрону не только атомов и молекул фтора, но и молекул SF₆ и ее фрагментов⁷⁵.

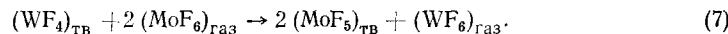
Рассмотрим экспериментальные закономерности в изменении термической устойчивости и реакционной способности в вертикальных и горизонтальных рядах гексафторидов металлов.

Первый вертикальный ряд включает в себя гексафториды хрома (3d-), молибдена (4d-), вольфрама (5d-), урана (5f-). Молекулы всех этих гексафторидов не имеют несвязанных электродов. Их химическая активность может характеризоваться реакциями фторирования низших

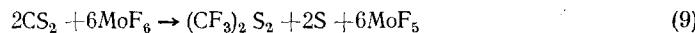
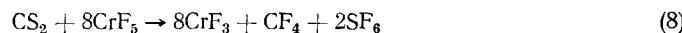
* Так же как в работе Кантерфорда и О'Доннела⁷, принято, что возрастание термической устойчивости молекулы сопровождается уменьшением химической активности.

фторидов различных элементов, включая и низшие фториды этих же элементов, чувствительностью к гидролизу, реакциям замещения, присоединения и т. д.

Прямыми указанием на то, что гексафторид вольфрама химически менее активен, чем гексафторид молибдена, является осуществимость реакции (3):



Гексафторид хрома термически нестабилен при $-100^{\circ}C$ ⁷⁶. Даже пентафторид хрома более реакционноспособен, чем гексафториды молибдена, вольфрама¹¹ и урана⁶. Это доказано изучением взаимодействия упомянутых фторидов с трифторидами фосфора, мышьяка, висмута и т. д. Особенно показательна реакция взаимодействия с сероуглеродом:



Реакция (8) протекает со вспышкой¹¹, реакция (9) идет также энергично¹¹, но гексафторид вольфрама с сероуглеродом не реагирует¹¹. Гексафторид урана фторирует сероуглерод, причем в зависимости от температуры получаются различные продукты фторирования^{6, 77}.

На основании изучения поведения этих четырех гексафторидов О'Доннелл^{6, 7, 11} считает, что реакционная способность гексафторидов первого вертикального ряда уменьшается в следующей последовательности: $CrF_6 > UF_6 > MoF_6 > WF_6$. Таким образом, гексафторид 5f-элемента — урана — более реакционноспособен, чем гексафториды молибдена (4d-) и вольфрама (5d-).

В ряду гексафторидов 5f-элементов (U, Np, Pu) реакционная способность возрастает от UF_6 к PuF_6 ^{2-4, 6, 71}. Гексафторид урана можно получить фторированием тетрафторида шестифтористым плутонием⁷⁸. Гексафториды нептуния и плутония легко разлагаются фотохимически, так что невозможно снять спектр комбинационного рассеяния. Гексафторид америция, существование которого можно предположить по аналогии с гексафторидом платины, по-видимому, еще более нестабилен⁷⁹.

Переходные элементы второй вставной декады (4d-элементы) образуют четыре гексафторида: MoF_6 , TcF_6 , RuF_6 , RhF_6 . Гексафториды рутения и родия окисляют ксенон уже при комнатной температуре, так же как гексафториды платины и плутония⁵⁰, в отличие от UF_6 , NpF_6 , IrF_6 , OsF_6 . TcF_6 восстанавливается более легко, чем гексафторид рения⁸⁰. Молекулы гексафторидов технеция и рутения термически и фотохимически нестабильны, так что нельзя получить их спектры комбинационного рассеяния. Самым устойчивым в этом ряду является гексафторид молибдена, остальные гексафториды, по-видимому, термически нестабильны. Экспериментальных фактов, доказывающих возрастание реакционной способности гексафторидов слева направо в этом ряду, недостаточно, но предполагается, что гексафторид родия термически менее стабилен, чем гексафторид рутения⁸¹.

В ряду гексафторидов 5d-элементов находятся WF_6 , ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 , PtF_6 . Гексафторид платины фторирует фториды нептуния и плутония до соответствующих гексафторидов⁷². Тетрафторид селена восстанавливает гексафторид платины до тетрафторида, но гексафториды осмия и иридия при этих же условиях переходят в пятивалентное состояние⁸². Гексафторид вольфрама не реагирует с окисью азота⁸³, гексафторид осмия образует $NO^+OsF_6^-$ ⁸³, а иридий и платина образуют $(NO)_2IrF_6$ ⁸⁵ и $(NO)_2PtF_6$ ⁸⁴ соответственно. Кантерфорд и О'Доннелл располагают гек-

сафториды $5d$ -элементов в порядке понижения их термической стабильности в следующий ряд: $WF_6 > OsF_6 > IrF_6 > PtF_6$. Кроме того⁷, $OsF_6 > RuF_6$, $IrF_6 > RhF_6$.

Из наименее термически стабильных гексафторидов металлов различных рядов гексафторид плутония термически более стабилен, чем гексафторид платины; гексафториды нептуния и урана более стабильны, чем гексафториды рутения, родия, платины. Наименее стабильным гексафторидом является, по-видимому, гексафторид хрома*. Имеются сведения, что термическая устойчивость RhF_6 ниже, чем PtF_6 ⁸⁵. С этой точки зрения наименее стабильные гексафториды металлов можно, по-видимому, расположить в следующий ряд в порядке понижения термической стабильности: $PuF_6 > PtF_6 > RhF_6 > CrF_6$.

* * *

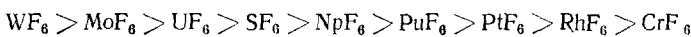
Анализ результатов, представленных в данной работе, приводит к выводу, что термическая устойчивость гексафторида, как характеристика его реакционной способности, зависит от типа рассматриваемой реакции диссоциации. В зависимости от того, происходит полная диссоциация гексафторида на атомы или только частичная до пента- или тетрафторида, получается, та или иная последовательность в изменении термической стабильности гексафторида в вертикальных и горизонтальных рядах.

Экспериментальные ряды термической устойчивости и реакционной способности, характеризующие неполное превращение гексафторидов металлов в основном до пента- или тетрафторида в пределах отдельных групп, соответствуют изменениям в значениях большинства силовых постоянных.

Однако, если расположить все гексафториды в одну последовательность в соответствии с уменьшением валентных силовых постоянных, то эта последовательность не совпадает с экспериментальным рядом термической устойчивости.

Что касается гексафторидов металлоидов, то экспериментальные данные не полностью согласуются с закономерностями в изменении силовых постоянных. По-видимому, большая величина силовой постоянной связи является необходимым, но не достаточным условием большой термической стабильности гексафторида. Смещения при разрыве связи $\text{Э}-\text{F}$ даже при частичной диссоциации настолько велики, что уже не зависят от силовых постоянных. Кроме того, если предположить ступенчатый разрыв связей $\text{Э}-\text{F}$, то для реакций (6) нужно рассматривать не только константу fd -молекулы ЭF_6 но и константу fd -молекулы ЭF_5 , так как при переходе от гексафторида к пентафториду меняются и геометрическая конфигурация, и средняя энергия связи молекулы. Так например, средняя энергия связи $U-\text{F}$ в молекуле гексафторида урана равна 122,24 ккал, а в пентафториде — 137 ккал/моль.

Константы равновесия реакций диссоциации гексафторидов до соответствующих тетрафторидов (6) являются, по-видимому, более объективным критерием стабильности гексафторида к неполной диссоциации (табл. 10). В этом случае термическая устойчивость гексафторидов уменьшается в следующей последовательности:



* Речь идет только о молекулах гексафторидов, имеющих октаэдрическую конфигурацию симметрии O_h .

С этой точки зрения высокая инертность гексафторида серы объясняется не термодинамическими, а кинетическими характеристиками. Положение гексафторидов SeF_6 , TeF_6 , TcF_6 , OsF_6 , IrF_6 , RuF_6 в этом ряду пока не вполне ясно.

В отношении устойчивости гексафторидов к полной диссоциации (атомизация), по-видимому, наиболее объективной характеристикой являются константы термодинамической стабильности. Оценка термической устойчивости по средним энергиям связи Э—F молекул гексафторидов, за исключением гексафторида рения, полностью совпадает с термодинамической оценкой. Значения валентных силовых постоянных вообще не могут служить характеристиками их устойчивости к реакции атомизации. Несоответствие последовательностей термической устойчивости и силовых постоянных является косвенным доказательством того, что разложение гексафторидов до атомов осуществляется путем ступенчатого отрыва атомов фтора, и вместо одной силовой постоянной связи необходимо учитывать все силовые постоянные связей Э—F в молекулах гекса-, пента-, тетра-, три-, ди- и монофторидов элементов.

ЛИТЕРАТУРА

- Химия и технология фтористых соединений урана. Под ред. Н. П. Галкина. Атомиздат, М., 1961.
- B. Weinstock, Rec. Chem. Prog., **23**, 23 (1962).
- B. Weinstock, Chem. Engin. News, **42**, 86 (1964).
- B. Weinstock, G. L. Goodman, Adv. in Chem. Phys., **9**, 169 (1965).
- T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, Inorg. Chem., **5**, 1434 (1966).
- T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, P. Wilson, Там же, **5**, 1438 (1966).
- J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, Там же, **5**, 1442 (1966).
- J. H. Canterford, R. Colton, T. A. O'Donnell, Rev. Pure Appl. Chem., **17**, 123 (1967).
- N. V. Sidgwick, The Chemical Elements in their Compounds. Oxford University Press, London, 1950, стр. 1034.
- Д. Саймонс, Фтор и его соединения т. 1, М., ИЛ, 1953.
- T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 309 (1962).
- B. Weinstock, H. H. Claassen, J. Chem. Phys., **31**, 261 (1959).
- B. Weinstock, H. H. Claassen, J. G. Malm, Там же, **32**, 181 (1960).
- H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, Там же, **36**, 2888 (1962).
- B. Weinstock, H. H. Claassen, C. L. Chernick, Там же, **38**, 1470 (1963).
- Л. Ландау, Е. Лишиц, Квантовая механика, ч. 1, ОГИЗ, ГИТТЛ, М—Л., 1948, стр. 423.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко, т. 1, Изд. АН СССР, М., 1962.
- Т. Котрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
- К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966, стр. 22.
- П. П. Шорыгин, Оптика и спектроск. **21**, 381 (1966).
- П. П. Шорыгин, Е. М. Попов, ЖФХ, **38**, 1429 (1964).
- H. H. Claassen, J. Chem. Phys., **30**, 968 (1959).
- O. Redlich, T. Kugz, P. Rosenfeld, Ztschr. Physik. Chemie, **19**, 231 (1932).
- A. Eucken, T. Sauter, Там же **26**, 463 (1934).
- D. M. Youst, C. C. Steffens, S. T. Cross, J. Chem. Phys., **2**, 311 (1934).
- N. S. S. Nath, Proc. Ind. Acad. Sci., **1**, 250 (1934).
- E. B. Wilson, J. Chem. Phys., **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).
- D. F. Heath, J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc., **45**, 264 (1949).
- J. Gaunt, Там же, **50**, 546 (1954).
- K. Venkateswarlu, S. Sundaram, Ztschr. physik. Chem., **9**, 174 (1956).
- A. D. Liehr, C. I. Ballhausen, Ann. Phys., **3**, 304 (1958).
- C. W. Pistorius, J. Chem. Phys., **29**, 1328 (1958).
- J. W. Linnett, C. I. Simpson, Trans. Faraday Soc., **55**, 857 (1959).
- M. Kimura, K. Kimura, J. Mol. Spectr., **11**, 368 (1963). (1964).
- I. Hiraishi, I. Nakagawa, T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta, **20**, 819 (1964).
- S. N. Thakur, D. K. Rai, J. Mol. Spectr., **19**, 4 (1966).

37. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Усп. химии, **35**, 548 (1966).
38. Р. Дж. Джиллеспи, Соединения благородных газов, под ред. Г. Хаймена, Атомиздат, М., 1965, стр. 436.
39. Д. Ф. Смит, Соединения благородных газов, под ред. Г. Хаймена, Атомиздат, М., 1965, стр. 390.
40. L. S. Bartell, R. M. Gavin, J. Chem. Phys., **43**, 2547 (1965).
41. K. Hedberg, S. H. Peterson, R. R. Ryan, Там же, **44**, 1726 (1966).
42. Термодинамические свойства неорганических веществ. Под ред. А. П. Зефирова, Атомиздат, М., 1965.
43. Р. Ричардс, С. Столер, Пераработка ядерного горючего, Атомиздат, М., 1964.
44. M. Steinleiter, Laboratory investigation in support of fluid bed fluoride volatility processes. Part 2, Rep. ANL-6753, 1963.
45. M. H. Rand, Atomic Energy Review, **4**, 1 (1966) Special Issue.
46. P. A. G. O'Hare, J. L. Settle, W. N. Hubbard, Trans. Faraday Soc. **62**, Part 3, 558 (1962).
47. O. E. Myers, A. P. Bradley, J. Phys. Chem. **64**, 591 (1960).
48. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, Там же, **70**, 3353 (1966).
49. E. R. Plante, R. Szwarc, J. Res. Natl. Bur. Stand., **A70**, 175 (1966).
50. J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. A. Rice, Chem. Rev., **65**, 199 (1965).
51. Энергии разрыва химических связей. Под ред. В. Н. Кондратьева. Изд. АН СССР, М., 1962.
52. И. С. Куликов, Термическая диссоциация соединений, Изд. «Металлургия», М., 1966.
53. R. Szwarc, E. Plante, I. Diamond, J. Res. Natl. Bur. Stand., **A69**, 417 (1965).
54. J. Drowart, A. Pattoret, S. Smoes, J. Nucl. Nat., **12**, 319 (1964).
55. G. Nagarajan, Bull. soc. chim. Belg., **71**, 77 (1962).
56. G. Nagarajan, Ind. J. Pure Appl. Phys., **1**, 232 (1963).
57. V. C. Eving, L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc., **59**, 1241 (1963).
58. R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp, Adv. in Fluorine Chemistry, Ed. by M. Stacey and other, Butterworths, London, 1965.
59. L. E. Sutton, Chem. Soc. Spec. Publ., 1958, No. 11.
60. G. Nagarajan, Ind. J. Pure Appl. Phys., **2**, 86 (1964).
61. R. Badger, J. Chem. Phys., **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935).
62. S. Sundaram, Ztschr. Phys. Chem. (N. F.), **34**, 225 (1962).
63. H. Braune, P. Pinnow, Ztschr. Physik. Chem., **B35**, 239 (1937).
64. W. Moffit, G. L. Goodman, M. Fred, B. Weinstock, Mol. Phys., **2**, 109 (1959).
65. H. H. Claassen, B. Weinstock, J. Chem. Phys., **33**, 436 (1960).
66. H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, C. L. Chernick, B. Weinstock, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2390 (1961).
67. L. V. Gurvitsh, W. C. Jungman, Proc. Symp. on Thermodynamics, Vienna, I. A. E. A., 1966.
68. Н. П. Галкин, Ю. Н. Туманов, Ю. П. Бутылкин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук (1968), вып. 2, № 4, стр. 12.
69. Ю. Н. Туманов, Ж. неорг. химии, **13**, 1488 (1968).
70. Ю. П. Гагаринский, Л. А. Хрипин, Тетрафторид урана, Атомиздат, М., 1966.
71. И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Химия фтористых соединений актинидов, Изд. АН СССР, М., 1963.
72. M. Tosio, K. Akichiro, Mitsubishi denki giho, **39**, 8 (1965).
73. H. L. Roberts, Quart Rev. Chem. Soc., **15**, 30 (1961).
74. A. S. Kana'an, J. L. Margrave, Adv. Inorg. Chem. Radioch., **4**, Acad. Press, N. Y., 1964.
75. Б. М. Хиккем, Д. Берг, В сб. Успехи масс-спектрометрии, под ред. Д. Уолдрона, ИЛ, М., 1963.
76. O. Glemser, H. Roesky, K. H. Hellberg, Angew. Chem., **75**, 346 (1963).
77. L. E. Trevorrow, J. Fischer, W. H. Gunter, Inorg. Chem., **2**, 1281 (1963).
78. B. Weinstock, J. G. Malm, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 380 (1956).
79. S. Tsujimura, D. Cohen, C. L. Chernick, B. Weinstock, Там же, **25**, 226 (1963).
80. A. I. Edwards, D. Hugill, R. D. Peacock, Nature, **200**, 672 (1963).
81. B. Weinstock, I. G. Malm, E. E. Weaver, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4310 (1961).
81. N. Bartlett, D. H. Lohman, J. Chem. Soc., 1964, 619.
82. J. R. Geichman, E. A. Smith, S. S. Frond, P. R. Ogle, Inorg. Chem., **1**, 661 (1962).
83. N. Bartlett, Chem. Com., **15**, 33 (Aug. 1963).
84. C. L. Chernick и др., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3165 (1961).