

На правах рукописи

Корунов Алексей Александрович

**Термодинамические характеристики
образования некоторых комплексных
соединений золота(V), никеля(IV) и
марганца(IV)**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева на кафедре общей и неорганической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Соловьев Сергей Николаевич,
заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

**Официальные
оппоненты:** доктор химических наук, доцент,
Новиков Александр Николаевич,
профессор кафедры общей и неорганической химии Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева

кандидат химических наук, доцент,
Тифлова Людмила Александровна,
доцент кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (лаборатория термохимии им. проф. В.Ф. Лугинина)

Ведущая организация: Ивановский государственный химико-технологический университет

Защита состоится 21 ноября 2013 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.07 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (комната 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « 21 » октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.07
кандидат химических наук

К.И. Шаталов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Настоящая работа завершает комплекс исследований термодинамических характеристик соединений, содержащих атомы элементов в аномально высоких степенях окисления, проводимых на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, представляющих исключительный научный и практический интерес.

Актуальность работы. В результате выполненных исследований, систематизированных в этой работе и недавних диссертационных работах А.А. Фирера, К.И. Шаталова и более ранних исследованиях, накоплен материал по энтальпиям образования комплексных соединений золота (V), марганца (IV), никеля (IV), соединениям хлора (V), ксенона (VI). Все они представляют собой окислители большой силы, позволяющие производить нетрадиционные синтезы многих соединений. Ряд этих соединений представляют исключительный интерес как источники фтора, некоторые из этих соединений также могут иметь нестандартное прикладное использование. Любые расчеты с использованием этих соединений требуют знания их термодинамических характеристик, а из них – наиболее доступных – энтальпий образования.

Научная новизна работы. Впервые выполнены измерения энтальпий взаимодействия $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$; $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}$; $\text{NiF}_3 (\text{Ni}[\text{NiF}_6])_{(\text{к})}$; $\text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ с водой и водным раствором щелочи, и на основе этих величин, а также литературных данных и результатов измерения вспомогательных величин вычислены двумя независимыми путями стандартные энтальпии образования указанных соединений при 298,15 К. Выполнена оценка энтропий указанных соединений, рассчитаны стандартные значения энергий Гиббса образования $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$; $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}$; $\text{NiF}_3 (\text{Ni}[\text{NiF}_6])_{(\text{к})}$ и $\text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$. Таким образом, в результате выполнения диссертационной работы впервые получена полная термодинамическая характеристика четырех соединений золота (V) и никеля (IV).

Для 10 соединений золота (V), никеля (IV), марганца (IV), энтальпии образования которых определены ранее, произведена оценка энтропий и рассчитана стандартная энергия Гиббса образования.

В результате впервые для 14 комплексных соединений золота (V), никеля (IV), марганца (IV) проведен анализ и сопоставление термодинамических характеристик образования этих соединений, отмечена сравнительно высокая их термодинамическая устойчивость, а также независимость стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования гексафтороауратов (V) и гексафтороникелатов (IV) щелочных и щелочноземельных металлов (в пересчете на единицу заряда катиона) от катиона.

Практическая значимость. Результаты диссертационной работы могут быть использованы при расчетах термодинамики синтезов разнообразных соединений, содержащих атомы элементов в высоких степенях окисления и аномально высоких степенях окисления. Некоторые из исследованных в работе соединений представляют чрезвычайный интерес как простые источники фтора.

Точность и надежность полученных в диссертационной работе данных позволяет использовать их в качестве справочного материала.

На защиту выносятся:

- результаты измерения энтальпий взаимодействия $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2$ (к) ; $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}$; NiF_3 ($\text{Ni}[\text{NiF}_6]$)(к) и $\text{Ba}[\text{NiF}_6]$ (к) с водой и водным раствором щелочи;
- результаты измерения энтальпий вспомогательных процессов;
- результаты расчета стандартных энтропий исследованных соединений и стандартных энергий Гиббса образования этих кристаллических веществ;
- найденные по результатам измерения энтальпий процессов величины стандартных энтальпий образования четырех исследованных соединений при 298,15 К;
- результаты анализа и сопоставления термодинамических характеристик образования комплексных соединений золота (V), марганца (IV) и никеля (IV).

Апробация работы. Отдельные результаты работы докладывались на XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (г. Самара, 2011), регулярно заслушивались на заседаниях кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева. По материалам диссертационной работы опубликованы 3 статьи в Журнале физической химии и тезисы двух докладов Международных конференций.

Личным вкладом автора в представленную работу является сбор и анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментов, обработка и анализ результатов исследований.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав текста, основных результатов и выводов, списка использованной литературы и изложена на 82 стр. машинописного текста, содержит 17 таблиц и 2 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Физико-химические свойства гексафтороуратов (V)

В первой главе литературного обзора кратко проанализирована информация о методах синтеза гексафтороуратов (V), их химических свойствах, а также о термодинамических характеристиках, в частности энтальпиях образования. Установлено, что к настоящему моменту надёжно определены энтальпии образования $\text{AuF}_{5(\text{к})}$; $\text{Na}[\text{AuF}_6]_{(\text{к})}$; $\text{K}[\text{AuF}_6]_{(\text{к})}$ и $\text{Rb}[\text{AuF}_6]_{(\text{к})}$, найденные на основе прямых калориметрических измерений энтальпий взаимодействия этих соединений с водой и водным раствором щёлочи (для одного вещества), выполненных в нашей лаборатории Л.П. Волошко.

2. Методы определения энтальпий образования соединений

Во второй главе литературного обзора кратко проанализированы существующие теоретические, включая эмпирические, и экспериментальные методы нахождения энтальпий образования соединений.

В настоящее время отсутствуют теоретические подходы, позволяющие только по формуле вещества с привлечением или без привлечения дополнительной информации о физико-химических свойствах вещества, вычислить с удовлетворительной точностью энтальпию его образования.

Разработано большое число эмпирических подходов и методов, основанных на Периодическом законе Д.И. Менделеева, наиболее систематизированной формой которых являются методы сравнительного расчёта М.Х. Карапетьянца. Отмечено, что при использовании методов сравнительного расчёта открытым остаётся вопрос о

погрешности находимых величин, но она наверняка больше погрешности экспериментального определения энтальпий образования.

Из косвенных методов наиболее употребим подход, основанный на уравнении Вант-Гоффа, требующий производить измерения равновесных величин (термодинамических констант равновесия) хотя бы при пяти температурах с шагом 10-15 К.

Прямые термохимические измерения были и остаются основным поставщиком информации по энтальпиям процессов, а следовательно – по энтальпиям образования соединений. Отмечено, что калориметрическое измерение является не только одной из наиболее старых физико-химических методик, но и одной из наиболее точных.

В обзоре кратко охарактеризованы основные калориметрические методы – определение энтальпий сгорания в кислороде и фторе, энтальпий реакций кристаллических веществ с раствором, в том числе и сильных окислителей, энтальпий взаимодействий между растворами.

По результатам литературного обзора сделан вывод о нецелесообразности использования восстановителей при проведении термохимических измерений для соединений, окисляющих воду, поскольку это усложняет конечное состояние калориметрической системы, требует дополнительных аналитических операций и в конечном итоге ведёт к снижению надёжности и точности получаемых величин энтальпий.

3. Экспериментальная часть

Все объекты термохимического изучения – $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$; $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}$; NiF_3 ($\text{Ni}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$); $\text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ – были синтезированы В. Б. Соколовым и А. В. Рыжковым в РИЦ «Курчатовский институт» окислением золота и никеля дифторидом криптона в среде $\text{HF}_{(\text{ж})}$ в присутствии $\text{BaF}_{2(\text{к})}$ (для бариевых соединений). Химический анализ на содержание металлов и фтора показал, что полученные образцы соответствуют стехиометрическому составу с погрешностью не более $\pm 1,5$ %. Кристаллические образцы исследуемых соединений по данным РФА были однофазны. Все исследуемые соединения легко восстанавливаются водой, в том

числе и находящейся в воздухе, поэтому они хранились в тефлоновых бюксах в сухом боксе над открытой поверхностью оксида фосфора (V).

Все использованные в работе кристаллические вещества (KF , KCl , NiF_2 , BaF_2) и имели марку «х.ч.», обезвоживались нагреванием при пониженном давлении и хранились в сухом боксе. Необходимые в работе растворы HF готовились разбавлением концентрированного раствора этого соединения марки «х.ч.».

С целью установления термохимических уравнений изучаемых процессов растворы и взвеси, полученные в результате калориметрических опытов, подвергались химическому анализу. Содержание золота определяли либо весовым методом (восстановление до металла соединения золота в растворе щавелевой кислоты), либо фотоколориметрически (растворение гидроксида золота в соляной кислоте и определение оптической плотности раствора). Калибровочная зависимость устанавливалась по аналогичным солянокислым растворам хлорида золота (III) известной концентрации.

Содержание никеля в растворах находили по результатам их титрования ЭДТА с индикатором. В случае определения количества вещества $Ni(OH)_2$, его предварительно растворяли в разбавленном растворе HF , а затем титровали раствором трилона Б.

Количества кислоты или щелочи в растворе устанавливались по результатам титрования соответствующих растворов после калориметрических опытов соляной кислотой, приготовленной из фиксаля, или раствором щёлочи. Титр последнего устанавливался по результатам его титрования раствором соляной кислоты.

Концентрацию фторид-ионов определяли по результатам титрования исследуемых растворов нитратом тория с ализаринсульфонатом натрия. Погрешность использованных в диссертации аналитических методик составляет от 0,5 % (титрование растворов кислоты и щёлочи) до 1,5 % (определение концентрации фторид-ионов).

Основные термохимические измерения были выполнены на герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой, имевшем следующие характеристики: термохимическая чувствительность мостовой

измерительной схемы составила $1,2 \cdot 10^{-5}$ К на 1 мм шкалы регистрирующего прибора; калориметрическая чувствительность около 0,01 Дж; температуре 298,15 К соответствует сопротивление термометра 77350 Ом; изменению температуры на 1 К соответствует изменение сопротивления термометра на 3500 Ом; точность поддержания постоянной температуры изотермической оболочки $\pm 0,005$ К.

Вторая установка, являющаяся также калориметром с изотермической оболочкой и использованная для измерения энтальпий вспомогательных процессов, имела характеристики чувствительности примерно на порядок ниже, чем описанная выше установка.

Тепловое значение калориметра для обеих установок определялось электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,1 %. Поскольку в опытах концентрации растворов не превышали сотых долей молярности, теплоёмкость таких растворов в пределах погрешности не отличалась от теплоёмкости воды; поэтому при расчёте количества теплоты в опытах использовали тепловое значение калориметра, заполненного водой. Результаты определения этой величины представлены в таблице 1.

Надёжность работы установок проверена путём измерения энтальпии растворения $\text{KCl}_{(к)}$ в воде и энтальпии разбавления водного раствора этого соединения при 298,15 К, полученные величины в пределах погрешности совпали с наиболее надёжными литературными данными.

В таблице 2 в качестве примера, иллюстрирующего условия проведения калориметрических опытов, представлены результаты измерения энтальпии взаимодействия $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(к)}$ с водой.

Таблица 1 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 120,0 г воды при 298,15 К

Начальная температура опыта, Ом	Поправка на теплообмен, Ом	Исправленный подъём температуры, Ом *	Количество теплоты, введённой в калориметр, Дж	Тепловое значение, Дж/Ом
77482,15	-2,91	-219,33	35,18	0,1604
77502,87	17,05	-245,07	39,26	0,1602
77510,64	17,88	-254,80	40,64	0,1595
77471,95	-5,24	-233,79	37,36	0,1598
77497,38	11,37	-238,56	38,17	0,1600
77507,29	15,29	-262,73	42,09	0,1602
77462,46	-5,46	-215,40	34,55	0,1604

$$W_{\text{ср}} = 0,1601 \text{ Дж/Ом}; \sigma = 0,0001 \text{ Дж/Ом}; \sigma \cdot t_{0,05} = 0,0002 \text{ Дж/Ом}$$

* Термисторы имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления.

Таблица 2 – Результаты измерения энтальпии взаимодействия $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2(\text{к})$ с водой при 298,15 К

Начальная температура опыта, Ом	Поправка на теплообмен, Ом	Исправленный подъём температуры, Ом	Навеска вещества, мг	Количество теплоты в опыте за счёт взаимодействия, Дж	Энтальпия взаимодействия, кДж/моль
77650,29	18,26	-306,50	50,35	49,07	740
77674,34	24,71	-316,30	52,74	50,64	729
77548,61	-19,36	-297,00	48,26	47,55	748
77521,19	-24,82	-334,54	54,81	53,26	742
77685,78	29,47	-281,51	46,37	45,07	738
77520,47	-14,98	-314,12	51,18	50,29	746
77500,36	-20,49	-293,82	48,66	47,04	734

$$\Delta H_{\text{ср}} = -740 \text{ кДж/моль}; \sigma = 3 \text{ кДж/моль}; \sigma \cdot t_{0,05} = 7 \text{ кДж/моль}$$

Таблица 3 является сводной, где представлены основные экспериментальные результаты диссертационной работы – энтальпии взаимодействия $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$; $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}$; $\text{Ni}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ ($\text{NiF}_{3(\text{к})}$); $\text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ с водой и водным раствором щёлочи.

Таблица 3 – Результаты измерения энтальпий взаимодействия исследуемых соединений с водой и водным раствором КОН при 298,15 К

Соединение	Энтальпия взаимодействия, кДж/моль	
	Вода	Раствор щёлочи
$\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$	-740 ± 7	-1300 ± 10
$\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}$	-1551 ± 10	-2560 ± 12
$\text{Ni}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$	-1810 ± 6	-336 ± 4
$\text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$	-346 ± 5	-475 ± 5

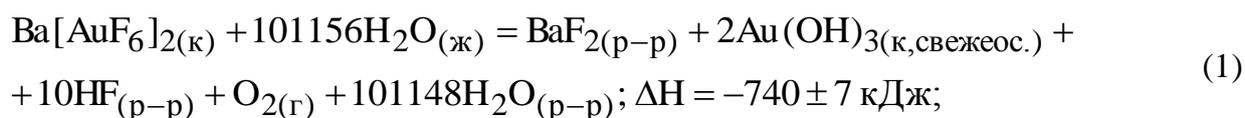
С целью анализа вопроса о возможном взаимодействии между компонентами растворов, образовавшихся после калориметрических опытов, в работе были выполнены измерения энтальпий ряда вспомогательных процессов; эти данные представлены в таблице 4. Концентрации компонентов в окончательных растворах были примерно теми же, что и в калориметрических опытах. Полученные результаты однозначно показывают, что в пределах погрешности 0,5 кДж/моль HF и KF в системах $\text{BaF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaF}_2 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaF}_2 - \text{NiF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NiF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ (данные К.И. Шаталова) при концентрациях, равных концентрациям веществ в калориметрических опытах, взаимодействие отсутствует.

Таблица 4 – Результаты измерения энтальпий вспомогательных процессов при 298,15К

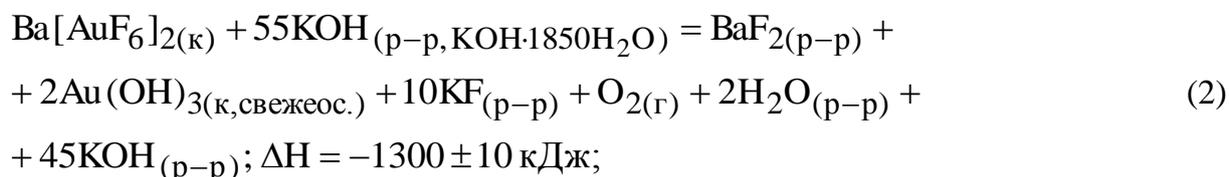
Процесс	Энтальпия растворения или взаимодействия KF или HF, кДж/моль
ΔH растворения KF в 0,00200 м растворе BaF ₂	-17,6±0,3
ΔH смешения 10,0 мл 0,100 м раствора HF с 140,0г 0,00200 м раствора BaF ₂	-0,02±0,12
ΔH смешения 10,0 мл 0,100 м раствора HF с 140,0г водного раствора с концентрациями растворённых веществ: 0,00200 м NiF ₂ и 0,00200м BaF ₂	-0,01±0,12

4. Термодинамические функции образования исследуемых соединений

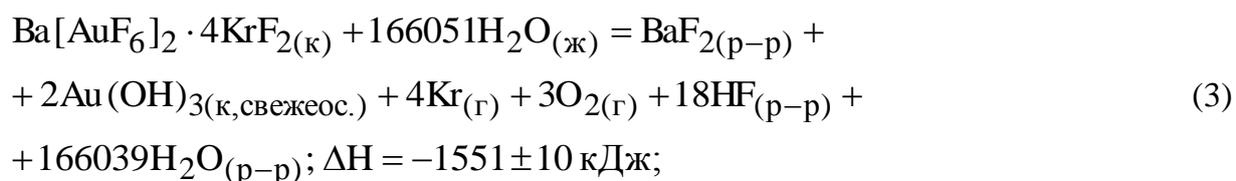
Выполненные калориметрические измерения энтальпий взаимодействия исследуемых веществ с водой и водным раствором щёлочи, а также энтальпий вспомогательных процессов, проведённые аналитические определения позволили установить термохимические уравнения процессов, протекавших в калориметрических опытах:



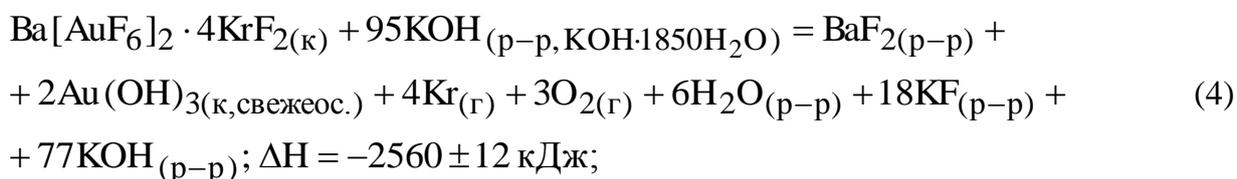
где состояние (р-р) означает: BaF₂ · 10HF · 101148H₂O;



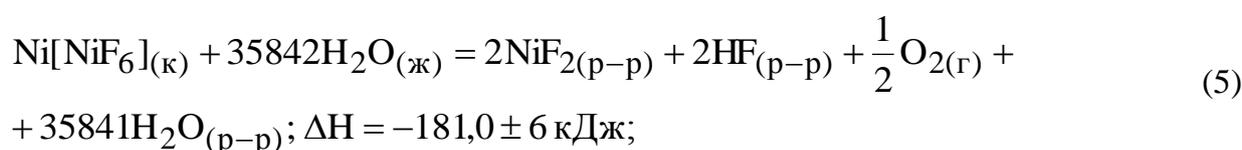
где состояние (р-р) означает: BaF₂ · 10KF · 45KOH · 101752H₂O;



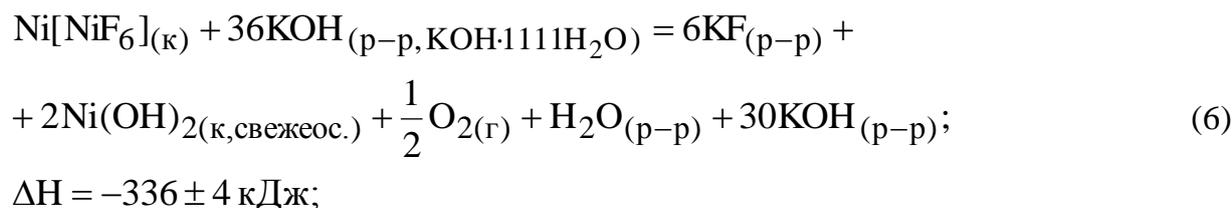
где состояние (p-p) означает: $\text{BaF}_2 \cdot 18\text{HF} \cdot 166039\text{H}_2\text{O}$;



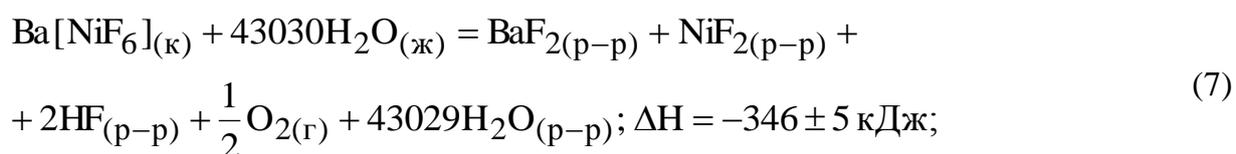
где состояние (p-p) означает: $\text{BaF}_2 \cdot 18\text{KF} \cdot 77\text{KOH} \cdot 175756\text{H}_2\text{O}$.



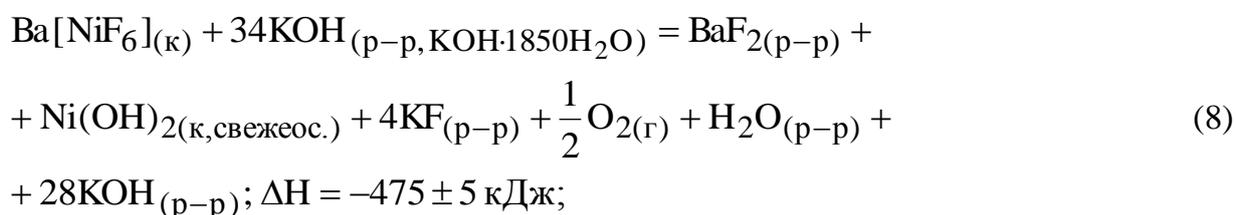
где состояние (p-p) означает: $\text{NiF}_2 \cdot \text{HF} \cdot 17920,5\text{H}_2\text{O}$;



где состояние (p-p) означает: $6\text{KF} \cdot 30\text{KOH} \cdot 39997\text{H}_2\text{O}$;



где состояние (p-p) означает: $\text{BaF}_2 \cdot \text{NiF}_2 \cdot 2\text{HF} \cdot 43029\text{H}_2\text{O}$;



где состояние (p-p) означает: $\text{BaF}_2 \cdot 4\text{KF} \cdot 28\text{KOH} \cdot 62901\text{H}_2\text{O}$.

При расчёте величин энтальпий образования четырёх соединений на основе термохимических уравнений 1-8, принимая во внимание низкие концентрации компонентов в конечных после калориметрических опытов растворах, считали

энтальпии образования веществ в водных растворах равными стандартным энтальпиям образования этих индивидуальных веществ в воде. Необходимые в расчётах термодинамические величины взяты преимущественно из справочника «Термические константы веществ»; результаты определения энтальпий образования $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$; $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}$; $\text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ и $\text{Ni}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Стандартные энтальпии образования исследуемых веществ при 298,15 К

Соединение	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль		
	по уравнению 1, 3, 5, 7 соответственно	по уравнению 2, 4, 6, 8 соответственно	средняя взвешенная величина
$\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$	-2342±13	-2339±15	-2341±10
$\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}$	-3039±29	-3034±30	-3036±21
$\text{Ni}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$	-1628±11	-1632±13	-1630±9
$\text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$	-1934±10	-1935±11	-1934±8

Оценку стандартных энтропий $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$; $\text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ и $\text{Ni}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ производили на основе инкрементов Латимера и аддитивного метода с использованием энтропий кристаллических фторидов, из которых можно представить образование изучаемого соединения. В качестве удовлетворительного результата принимали среднее арифметическое из двух величин, погрешность величин стандартных энтропий, по нашей оценке, составляет 10%. Они приведены в таблице 6, там же представлены и найденные на их основе значения стандартных энергий Гиббса образования трёх изученных в диссертации соединений.

Таблица 6 – Термодинамические функции образования соединений золота (V), никеля (IV), марганца (IV) при 298,15 К

Соединение	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	S° , кДж/(моль·К)
$(XeF_5)_2[MnF_6]_{(к)}$	-1185±18	–	–
$(ClOF_2)_2[MnF_6]_{(к)}$	-1643±11	-1323±16	402±35
$K_2[NiF_6]_{(к)}$	-2006±8	-1857±12	267±30
$Ca[NiF_6]_{(к)}$	-1955±7	-1817±11	216±26
$Ba[NiF_6]_{(к)}$	-1934±8	-1799±12	238±28
$(NO_2)_2[NiF_6]_{(к)}$	-1096±8	-802±11	255±28
$(ClOF_2)_2[NiF_6]_{(к)}$	-1154±8	-831±15	389±42
$Ni[NiF_6]_{(к)}$	-1630±9	-1495±11	217±23
$AuF_5_{(к)}$	-473±4	-360±8	192±28
$Na[AuF_6]_{(к)}$	-1095±7	-957±10	247±24
$K[AuF_6]_{(к)}$	-1159±7	-1021±10	259±24
$Rb[AuF_6]_{(к)}$	-1145±7	-1008±10	273±25
$Ba[AuF_6]_{2(к)}$	-2341±10	-2047±17	488±47
$Ba[AuF_6]_2 \cdot 4KrF_2_{(к)}$	-3036±21	–	–

5. Закономерности в термодинамических функциях образования ряда комплексных соединений золота (V), никеля (IV), марганца (IV)

В этой главе предпринята попытка обобщения материала по термодинамическим характеристикам образования соединений, изученных в этой работе, а также в диссертационных работах Л.П. Волошко [1]; А.А. Фирера [2]; К.И. Шаталова [3], выполненные ранее в нашей лаборатории. Речь идёт о комплексных соединениях,

содержащих атомы элементов в достаточно высоких степенях окисления – Au(V), Mn(IV), Ni(IV), Xe(VI) – и представляющих собой сильные окислители.

Предварительно была выполнена оценка стандартных энтропий и энергий Гиббса образования $\text{AuF}_{5(\text{к})}$; $\text{Na}[\text{AuF}_6]_{(\text{к})}$; $\text{K}[\text{AuF}_6]_{(\text{к})}$; $\text{Rb}[\text{AuF}_6]_{(\text{к})}$; $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6]_{(\text{к})}$; $(\text{ClOF}_2)_2[\text{MnF}_6]_{(\text{к})}$ аналогичным образом, как уже упоминалось выше, – по инкрементам Латимера и на основе аддитивного метода с использованием энтропий кристаллических фторидов, из которых можно представить образование исследуемого соединения. Весь привлекаемый к обсуждению термодинамический материал представлен в таблице 6.

Все обсуждаемые соединения характеризуются высокой термодинамической стабильностью, имея отрицательные и большие по абсолютной величине энергии Гиббса образования. Чётко прослеживается стабилизация состояний Au^{+5} и Ni^{+4} при переходе от AuF_5 и NiF_4 к комплексным соединениям. Это можно объяснить тем, что в рамках теории кристаллического поля золоту (V) и никелю (IV) (электронная конфигурация $5d^6$ и $3d^6$) соответствует максимальная энергия стабилизации кристаллическим полем.

Установлен факт близости величин энтальпий и энергий Гиббса образования гексафтороауратов (V) и гексафтороникелатов (IV) щелочных и щёлочноземельных металлов на единицу заряда катиона независимо от катиона.

Высказано сомнение в возможности использования кристаллического $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ при нагревании в качестве источника фтора, поскольку это соединение имеет стандартную энергию Гиббса образования при 298,15 К – 1857 ± 12 кДж/моль. Более перспективным представляется применение гексафтороникелатов (IV) как фторирующих агентов в неводных средах типа $\text{HF}(\text{ж})$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые измерены энтальпии взаимодействия $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$; $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}$; $\text{Ni}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ и $\text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ с водой и водным раствором KOH , а также энтальпии вспомогательных процессов, необходимые в термохимических расчётах.
2. Выполнен разносторонний химический анализ растворов и взвесей, полученных после калориметрических опытов, что позволило установить термохимические уравнения процессов, протекавших в калориметре.
3. На основе результатов калориметрических измерений, установленных термохимических уравнений процессов, а также литературных данных впервые вычислены стандартные энтальпии образования четырёх соединений:

$$\Delta_f H^\circ \text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})} = -2341 \pm 10 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ \text{Ba}[\text{AuF}_6]_2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})} = -3036 \pm 21 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ \text{Ni}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})} = -1630 \pm 9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ \text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})} = -1934 \pm 8 \text{ кДж/моль}.$$

4. Выполнена оценка энтропий трёх исследованных в работе соединений и найдены стандартные величины их энергий Гиббса образования:

$$\Delta_f G^\circ \text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})} = -2047 \pm 17 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G^\circ \text{Ni}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})} = -1495 \pm 11 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G^\circ \text{Ba}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})} = -1799 \pm 12 \text{ кДж/моль}.$$

5. Выполнена оценка стандартных энтропий неисследованных в работе соединений: $(\text{ClOF}_2)_2[\text{MnF}_6]_{(\text{к})}$, $\text{AuF}_{5(\text{к})}$, $\text{Na}[\text{AuF}_6]_{(\text{к})}$, $\text{K}[\text{AuF}_6]_{(\text{к})}$, $\text{Rb}[\text{AuF}_6]_{(\text{к})}$ и найдены стандартные величины их энергий Гиббса образования.
6. На основе термодинамических величин стандартных энтальпий и стандартных энергий Гиббса образования 14 гексафтороауратов (V),

гексафтороникелатов (IV), гексафтороманганатов (IV) установлены следующие факты: а) стабилизация состояний Au^{+5} и Ni^{+4} при переходе от AuF_5 и NiF_4 к комплексным соединениям; б) термодинамические функции образования гексафтороауратов (V) и гексафтороникелатов (IV) щелочных и щёлочноземельных металлов (в пересчёте на единицу заряда катиона) практически равны; в) маловероятно, что гексафтороникелаты (IV) щелочных металлов могут быть использованы как источники фтора при их термическом разложении.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Волошко Л. П. Термохимия некоторых соединений золота: дисс. ... канд. хим. наук. М., 1987. 117 с.
2. Фирер А. А. Стандартные энтальпии образования $(\text{XeF}_5)[\text{BF}_4]_{(к)}$, $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6]_{(к)}$, $(\text{ClOF}_2)_2[\text{MnF}_6]_{(к)}$ и $(\text{ClOF}_2)[\text{BF}_4]_{(к)}$ при 298,15 К // Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2009. 94 с.
3. Шаталов К. И. Термодинамические характеристики образования $\text{K}_2[\text{NiF}_6]_{(к)}$, $(\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(к)}$, $(\text{ClOF}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(к)}$ и $\text{Ca}[\text{NiF}_6]_{(к)}$ при 298,15 К // Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2011. 81 с.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. С.Н. Соловьёв, А.А. Корунов, К.Г. Зубков, С.В. Кожевникова. Стандартная энтальпия образования $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$ // Ж. физ. химии. 2012. т.86, №2, с.379-381.
2. С.Н. Соловьёв, А. А. Корунов, К.Г. Зубков, К.А. Минасян. Стандартная энтальпия образования $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}}$ // Ж. физ. Химии. 2012. т.86, №2, с.382-384.
3. С. Н. Соловьёв, А.А. Корунов, К.Г. Зубков, А.А. Фирер. Стандартная энтальпия образования $\text{NiF}_{3(\text{к})}$ // Ж. физ. химии. 2012. т.86, №3, с.590-592.
4. А.А. Корунов, С.Н. Соловьёв. Энтальпии образования $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2(\text{к})}$ и $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_{2 \cdot 4\text{KrF}_{2(\text{к})}}$ // Тез. докл. XVIII Междун. конф. по хим. термодинамике в России. 2011. Самара. Изд. СамГТУ. т.1, с.170-171 (англ.)
5. К.И. Шаталов, А.А. Корунов, С.Н. Соловьёв. Энтальпии образования некоторых комплексных соединений Ni(IV) // Тез. докл. XVIII Междун. конф. по хим. термодинамике в России. 2011. Самара. Изд. СамГТУ. т.2, с.106.