

Шаталов Кирилл Ильич

**Термодинамические характеристики
образования $K_2[NiF_6]_{(к)}$, $(NO_2)_2[NiF_6]_{(к)}$,
 $(ClOF_2)_2[NiF_6]_{(к)}$ и $Ca[NiF_6]_{(к)}$ при 298,15 К**

02.00.01 – Неорганическая химия

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Соловьев Сергей Николаевич

Официальные оппоненты:

Доцент Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор
химических наук, Новиков Александр Николаевич

Заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии
Московской сельскохозяйственной академии им. К.А. Тимирязева,
кандидат химических наук, доцент Смарыгин Сергей Николаевич

Ведущая организация:

Ивановский государственный химико-технологический университет

Защита состоится 29 декабря 2011 г. В 11.00 на заседании
диссертационного совета Д 212.204.07 в Российском химико-
технологическом университете 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 25 ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.07
кандидат химических наук
С.В. Кожевникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Настоящая работа продолжает систематические исследования в области термодинамики неорганических соединений и растворов, проводимых на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, и имеет целью определение стандартных энтальпий образования четырех гексафторникелатов (IV) на основе прямых калориметрических измерений, а также оценку энтропий и энергий Гиббса образования этих соединений.

Актуальность работы. Одним из активно развивающихся разделов неорганической химии является химия благородных газов и их соединений. Кислородные соединения и фториды ксенона и криптона, являясь окислителями исключительной силы, позволяют сравнительно легко получать соединения элементов с высокими степенями окисления. Например, KrF_2 в среде безводного фтористого водорода окисляет золото до степени окисления +5, платину – до +6, никель – до +4. Соединения никеля (IV), в частности гексафторникелаты (IV), представляют активный научный и практический интерес как мощные окислители при синтезе неорганических фторидов и соединений, содержащих элементы с высокими степенями окисления. Термодинамические характеристики этих соединений практически отсутствуют, хотя потребность в этих величинах очевидна.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые измерены энтальпии взаимодействия $K_2[NiF_6]_{(к)}$, $(NO_2)_2[NiF_6]_{(к)}$, $(ClOF_2)_2[NiF_6]_{(к)}$ и $Ca[NiF_6]_{(к)}$ с водой и разбавленным раствором щелочи, а также энтальпии ряда вспомогательных процессов. На основе этих величин и литературных данных двумя независимыми методами впервые определены стандартные энтальпии образования четырех указанных соединений.

Выполнен анализ теоретических и эмпирических методов расчета энтропий неорганических соединений, и показано, что наиболее целесообразны для таких расчетов метод инкрементов и аддитивный метод

с использованием энтропий кристаллических бинарных соединений, из которых можно представить образование исследуемого соединения.

Практическая ценность. Полученные в работе величины энтальпий и энергий Гиббса образования соединений необходимы при выполнении расчетов термодинамических характеристик процессов с участием этих соединений, научных обобщений в области координационной химии и теории химической связи.

Предложенные в работе подходы к расчету энтропии кристаллического соединения (аддитивные методы, допущение о постоянстве прироста энтропии соединения при переходе от фторида металла одной степени окисления к фториду металла со степенью окисления на единицу больше) позволяют производить оценку энтропий любых соединений с погрешностью порядка 10%.

Точность и надежность полученных в диссертации термодинамических величин позволяет использовать их в качестве справочных данных.

На защиту выносятся:

- результаты измерения энтальпий взаимодействия $K_2[NiF_6]_{(к)}$, $(NO_2)_2[NiF_6]_{(к)}$, $(ClOF_2)_2[NiF_6]_{(к)}$ и $Ca[NiF_6]_{(к)}$ с водой и разбавленным раствором KOH;

- результаты измерения энтальпий вспомогательных процессов, позволяющие проанализировать вопрос о возможном взаимодействии между компонентами растворов, получающихся после калориметрических опытов;

- результаты химического анализа систем после калориметрических опытов и усредненные термохимические уравнения изучаемых процессов;

- найденные стандартные энтальпии образования четырех исследованных соединений;

- результаты литературных обобщений и собственные предложения по методам расчета энтропий кристаллических соединений;

- величины стандартных энтропий и энергий Гиббса четырех изученных соединений.

Апробация работы. Отдельные результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались на XVI, XVII и XVIII Международных конференциях по химической термодинамике в России (Суздаль 2007, Казань 2009, Самара 2011), Международной конференции «Основные тенденции развития химии в начале XXI века» (Санкт-Петербург, 2009) и заслушивались на заседаниях кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Публикации. По результатам работы опубликованы 3 статьи в «Журнале физической химии» и 4 тезиса докладов на Международных конференциях.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав текста, выводов, списка цитированной литературы (70 наименований) и изложена на 80 страницах текста, содержит 30 таблиц и 2 рисунка. Во введении отмечена актуальность исследования, сформулированы цели и задачи исследования, акцентировано внимание на научной новизне и практической значимости результатов диссертации, дана краткая информация об апробации результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Физико-химические свойства соединений никеля (IV).

В первой главе литературного обзора кратко проанализирована информация о методах получения соединений никеля (IV), их химических свойствах, в частности окислительной активности, а также термодинамических характеристиках, в первую очередь – энтальпиях образования. Установлено, что энтальпии образования определялись лишь для двух исследованных соединений по результатам измерения энтальпий термического разложения; величины определены с высокой погрешностью и представляются недостаточно надежными.

2. Методы расчета энтропий кристаллических веществ.

Во второй главе проанализированы литературные данные по экспериментальным и возможным теоретическим, а также эмпирическим и полуэмпирическим методам расчета энтропий кристаллических веществ. Сделан вывод об отсутствии в настоящее время универсального подхода, позволяющего произвести расчет (оценку) энтропии кристаллического соединения лишь на основе знания формулы этого соединения. В большинстве случаев используемые исследователями подходы к расчету энтропии сводятся к использованию в том или ином варианте методов сравнительного расчета М.Х.Карапетьянца или расчету по атомным и ионным инкрементам.

По итогам литературного обзора сформулированы задачи диссертационной работы, сводящиеся к определению энтальпий образования четырех гексафторникелатов (IV) и поиску новых подходов к расчету энтропий кристаллических фторидов.

3. Экспериментальная часть.

Все исследованные в работе гексафторникелаты (IV) были синтезированы В.Б.Соколовым и А.В.Рыжковым в РИЦ «Курчатовский институт» окислением NiF_2 в среде $\text{HF}_{(\text{ж})}$ дифторидом криптона при введении в реакционную среду необходимых количеств KF , NO_2F , CaF_2 , ClOF_3 соответственно. Образцы полученных соединений по результатам химического анализа показали соответствие стехиометрическому составу с погрешностью $\pm 1,5\%$; кристаллы используемых для калориметрических опытов образцов соединений по данным рентгенофазового анализа были однофазны.

Все исследуемые соединения энергично взаимодействуют с водными растворами, в том числе окисляют и саму воду. По этой причине, для того чтобы не усложнять состав системы после калориметрических опытов и не увеличивать погрешность результатов, для проведения калориметрических опытов были использованы вода и разбавленный раствор щелочи.

Для термохимических измерений в работе использованы две калориметрические установки с изотермической оболочкой. Первый герметичный калориметр, применявшийся для измерения энтальпий взаимодействия $K_2[NiF_6]_{(к)}$; $(NO_2)_2[NiF_6]_{(к)}$; $(ClOF_2)_2[NiF_6]_{(к)}$ и $Ca[NiF_6]_{(к)}$ с водой и с разбавленным раствором щелочи, имел следующие характеристики: термометрическая чувствительность $1,2 \cdot 10^{-5}$ К; калориметрическая чувствительность 0,01 Дж; точность поддержания постоянной температуры оболочки $\pm 0,005$ К; сопротивление термометра при 298,15К составляло 16400 Ом; изменению температуры калориметра на 1К соответствовало изменение сопротивления термометра на 660 Ом.

Второй калориметр с изотермической оболочкой использовался для измерения энтальпий вспомогательных процессов и имел следующие характеристики: термометрическая чувствительность порядка $\sim 10^{-4}$ К; калориметрическая чувствительность 0,08 Дж; точность поддержания постоянной температуры изотермической оболочки $\pm 0,05$ К; сопротивление термометра при 298,15 К составляло 10030 Ом; изменению температуры на 1К соответствовало изменение сопротивления термометра на 350 Ом.

Тепловое значение калориметра для обеих установок определялось пропусканием электрического тока постоянной силы в течение определенного времени через нагреватель калориметра и определения вызванного введенной теплотой изменения сопротивления термометра. Источником напряжения служили высокоточные стабилизаторы напряжения класса точности не хуже 0,01; время пропускания тока измерялось частотомером – хронометром Ф-5041 с точностью $\pm 0,002$ сек. В результате систематическая погрешность определения теплового значения калориметра для двух установок не превышала $\pm 0,1\%$. Поскольку в калориметрических опытах концентрации растворов не превышали сотых долей молярности, теплоемкость таких растворов в пределах погрешности измерений не отличается от теплоемкости воды; поэтому при расчете количества теплоты в опытах использовалось тепловое значение,

определенное для калориметра, заполненного водой. В таблице 1 приведены результаты определения теплового значения первого калориметра, заполненного 120,00 г воды при 298,15 К; в этой же таблице указана краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 1

Результаты определения теплового значения калориметра,
заполненного 120,00 г воды при 298,15К.

Начальная температура опыта, Ом	Поправка на теплообмен, Ом	Исправленный подъем температуры, Ом	Количество теплоты, введенное в калориметр, Дж	Тепловое значение, Дж/Ом
16415,87	3,02	51,57	57,39	1,113
16403,43	1,84	56,68	62,86	1,109
16385,51	4,25	45,94	51,00	1,110
16372,28	-0,67	53,87	59,85	1,111
16422,28	1,62	40,87	45,55	1,115
16430,00	1,77	54,76	60,51	1,105
16392,63	2,28	41,79	46,22	1,106
16390,26	4,04	34,75	38,65	1,112
16375,31	3,56	50,52	55,92	1,107
Среднее: 1,110 Дж/Ом; $\sigma = 0,001$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,002$ Дж/Ом				

В таблице 2 в качестве примера приведены результаты измерения энтальпии взаимодействия $(\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ с водой при 298,15 К. Далее, в таблице 3, представлены результаты измерения энтальпии взаимодействия четырех исследованных соединений с водой и с водным раствором КОН (концентрация раствора щелочи указана возле величины энтальпии взаимодействия).

Таблица 2

Результаты измерения энтальпии взаимодействия $(\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(к)}$ с
водой при 298,15 К

№ п/п	Начальная темпера- тура опыта, Ом	Поправ- ка на тепло- обмен, Ом	Исправ- ленный подъем темпера- туры, Ом	Количество теплоты в опыте за счет взаимо- действия, Дж	Навеска веще- ства, мг	Энтальпия взаимодей- ствия
1	16437,12	3,95	- 47,86	53,13	28,07	- 501
2	16455,81	10,21	- 70,06	77,77	41,25	- 499
3	16494,37	6,15	- 94,59	105,00	55,81	- 498
4	16434,75	- 8,73	- 83,62	92,82	48,94	- 502
5	16450,02	7,38	- 87,69	97,34	52,58	- 490
6	16428,66	- 7,15	- 63,22	70,17	37,75	- 492
7	16470,83	8,36	- 75,41	83,71	45,31	- 489
8	16460,26	1,18	- 124,19	137,85	73,71	- 495
9	16444,11	- 2,86	- 83,66	92,86	50,06	- 491

$\Delta H_{\text{ср}} = - 495$ кДж/моль для навески 48 мг; $\sigma = 2$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 5$
кДж/моль

Случайная погрешность результатов термохимических измерений представлялась как произведение коэффициента Стьюдента, зависящего от числа опытов в серии, на среднеквадратичное отклонение среднего результата:

$$\Delta = t_{0,05} \cdot \sigma = t_{0,05} \sqrt{\frac{\sum_i \Delta_i^2}{n(n-1)}}, \text{ где}$$

Δ_i – отклонение i -го результата от среднего;

n – число опытов в серии;

$t_{0,05}$ – коэффициент Стьюдента для доверительного интервала с вероятностью 95%.

Таблица 3

Результаты измерения энтальпии взаимодействия исследуемых соединений с водой и водным раствором КОН при 298,15 К

Соединение	Энтальпия взаимодействия, кДж/моль	
$K_2[NiF_6]_{(к)}$	$-246,5 \pm 1,5$	$-401,1 \pm 1,2 (0,0270)$
$(NO_2)_2[NiF_6]_{(к)}$	-495 ± 5	$-872 \pm 5 (0,0300)$
$(ClOF_2)_2[NiF_6]_{(к)}$	-970 ± 8	$-1567 \pm 12 (0,0600)$
$Ca[NiF_6]_{(к)}$	-363 ± 5	$-493 \pm 5 (0,0300)$

В серии специальных опытов была измерена теплота разбивания стеклянных ампул, использованных в опытах по измерению энтальпий взаимодействия гексафторникелатов (IV) с водой и водным раствором щелочи; она найдена равной $0,00 \pm 0,02$ Дж. Были выполнены оценочные расчеты:

а) теплоты испарения воды в свободный объем ампулы;

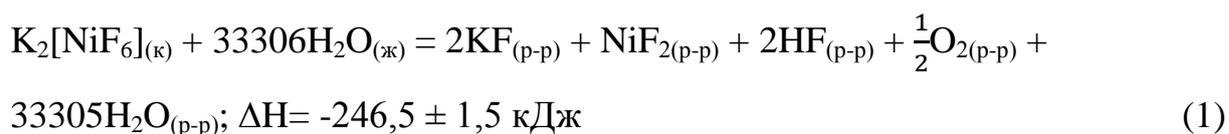
б) теплоты конденсации водяных паров газовой фазы (свободный объем калориметрического сосуда) в раствор за счет разницы давления паров воды над водой и раствором после проведения калориметрического опыта. Указанные поправки компенсируют друг друга, и результирующая поправка была мала и лежала в пределах погрешности измерений.

В серии специальных опытов была исследована возможность взаимодействия растворов HF и $HClO_3$ (тысячные и сотые доли молярности) с материалом калориметрических сосудов (нержавеющая сталь) и выяснено, что в течение калориметрического опыта (0,5 – 1 час) не происходило тепловыделение (поглощение), обусловленное взаимодействием материала калориметрического сосуда и стеклянной ампулы с калориметрической жидкостью.

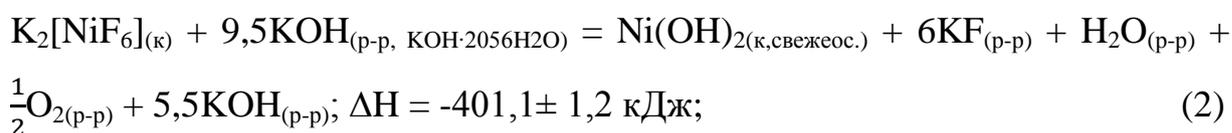
Надежность работы калориметрических установок была проверена: первой установки – путем измерения энтальпии растворения KCl в воде с образованием раствора молярности 0,03, полученная при этом величина

17,42 ± 0,05 кДж/моль совпадает в пределах погрешности с наиболее надежными литературными данными; второй установки – путем измерения энтальпии разбавления двумолярного водного раствора KCl водой до раствора молярности 0,24, полученная величина 1,07 ± 0,06 кДж/моль также совпадает в пределах погрешности с наиболее надежными литературными данными. Для растворов и взвесей, полученных после калориметрических опытов, определяли: суммарную концентрацию кислот (щелочи) – титрованием растворами щелочи (кислоты) с индикаторами (погрешность определения ±0,5%); концентрацию фторид-ионов – титрованием раствором нитрата тория (погрешность определения ±1%); концентрацию иона Ni²⁺ – титрованием раствором трилона Б (погрешность определения ±1%); концентрацию хлорат-ионов – добавлением избытка иодида и титрованием полученного в результате окисления иода тиосульфатом натрия (погрешность определения ±1,5%).

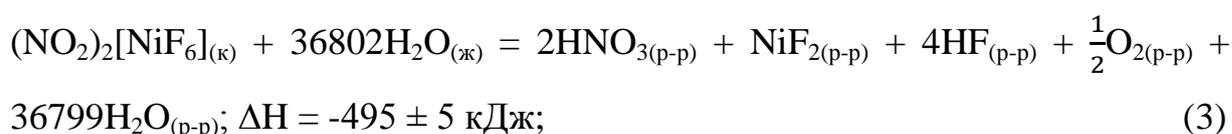
Данные химического анализа с погрешностью ±1% свидетельствуют о том, что усредненные термохимические уравнения процессов, протекавших в калориметрических опытах, следующие:



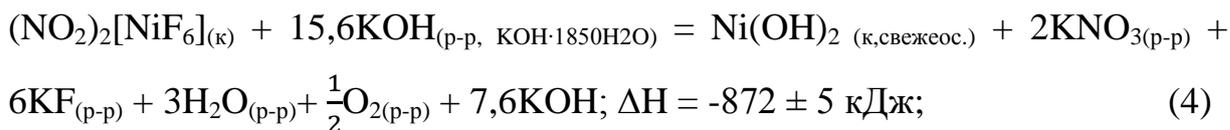
где состояние (р-р) означает: NiF₂·2KF·2HF·0,5O₂·33305H₂O



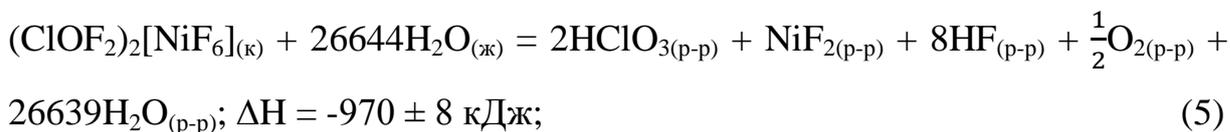
где состояние (р-р) означает: 6KF·5,5KOH·0,5O₂·19533H₂O



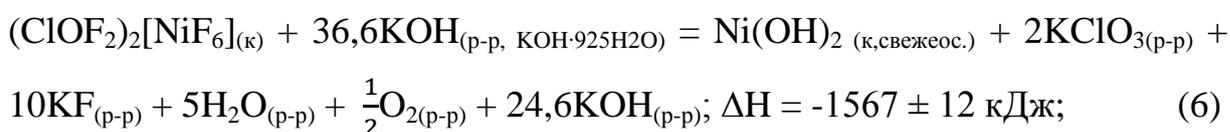
где состояние (р-р) означает: NiF₂·2HNO₃·4HF·0,5O₂·36799H₂O



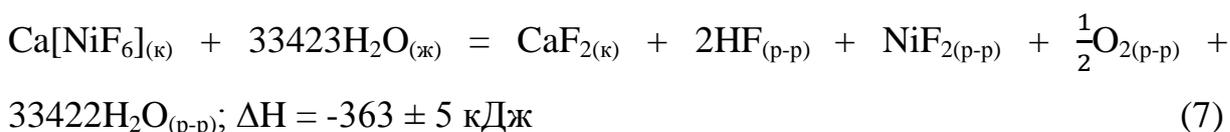
где состояние (p-p) означает: $2\text{KNO}_3 \cdot 6\text{KF} \cdot 0,5\text{O}_2 \cdot 28863\text{H}_2\text{O}$



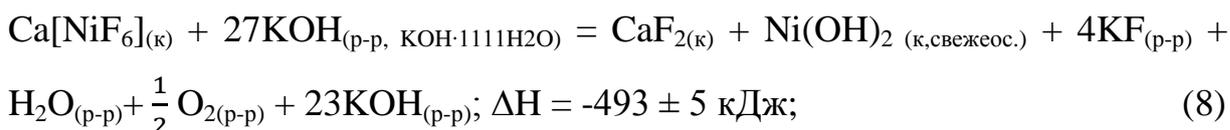
где состояние (p-p) означает: $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{HClO}_3 \cdot 8\text{HF} \cdot 0,5\text{O}_2 \cdot 26639\text{H}_2\text{O}$



где состояние (p-p) означает: $2\text{KClO}_3 \cdot 10\text{KF} \cdot 0,5\text{O}_2 \cdot 33860\text{H}_2\text{O}$



где состояние (p-p) означает: $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{HF} \cdot 0,5\text{O}_2 \cdot 33422\text{H}_2\text{O}$



где состояние (p-p) означает: $4\text{KF} \cdot 0,5\text{O}_2 \cdot 23\text{KOH} \cdot 29998\text{H}_2\text{O}$

С целью анализа термодимических характеристик конечного состояния растворов после калориметрических опытов, в работе были измерены энтальпии ряда вспомогательных процессов. При этом величины концентраций растворов моделировались значениями, близкими к тем, которые реализовались в калориметрических опытах; результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты измерения энтальпий вспомогательных процессов
при 298,15К

Процесс	Энтальпия растворения или взаимодействия, кДж/моль KF или NiF ₂
ΔH растворения KF _(к) в 120,00 г 0,0032 м раствора HF	- 17,5 ± 0,3
ΔH растворения KF _(к) в 120,00 г 0,0016 м раствора NiF ₂	- 17,5 ± 0,3
ΔH растворения KF _(к) в 120,00 г раствора с моляльностью KNO ₃ 0,0040, моляльностью KOH 0,015	- 17,5 ± 0,3
ΔH смешения 20 мл 0,012 м раствора NiF ₂ с 130,00 г 0,0037 м раствора HF	- 0,1 ± 0,3
ΔH смешения 10,0 мл 0,029 м раствора NiF ₂ с 140,0 г раствора моляльностью HNO ₃ 0,0038, моляльностью HF 0,0077	0 ± 0,3

Как следует из этой таблицы, энтальпии растворения KF_(к) в разбавленных растворах HF, NiF₂, смеси KOH и KNO₃ совпадают в пределах погрешности с энтальпией растворения KF_(к) в воде с образованием 0,0037 м раствора. Фактически равны нулю энтальпии взаимодействия в системах NiF₂ – HF; NiF₂ – HF – HNO₃. Таким образом, при концентрациях, использованных в calorиметрических опытах, взаимодействие в системах NiF₂ – HF; NiF₂ – HF – HNO₃ в пределах погрешности измерений отсутствует. Это позволяет в расчетах энтальпий образования исследуемых гексафторникелатов (IV) считать энтальпии

образования компонентов смешанного раствора равными энтальпиям образования индивидуальных соединений в водных растворах тех же концентраций.

4. Термодинамические характеристики исследуемых веществ

При вычислении величин энтальпий образования исследованных соединений по закону Гесса на основе термохимических уравнений 1-8, учитывая низкие концентрации компонентов растворов, принимали энтальпии образования индивидуальных веществ в водных растворах конечных концентраций равными стандартным энтальпиям образования этих индивидуальных веществ в воде. Необходимые для расчета термодинамические величины взяты преимущественно из фундаментального справочника «Термические константы веществ». Результаты расчетов величин энтальпий образования соединений приведены 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
$K_2[NiF_6]_{(к)}$	-2015 ± 10	-1995 ± 12	-2006 ± 8
$(NO_2)_2[NiF_6]_{(к)}$	-1105 ± 11	-1087 ± 12	-1096 ± 8
$(ClOF_2)_2[NiF_6]_{(к)}$	-1159 ± 10	-1146 ± 14	-1154 ± 8
$Ca[NiF_6]_{(к)}$	-1953 ± 10	-1957 ± 10	-1955 ± 7

Оценку значений энтропий выполнили на основе двух методов. Первый – по инкрементам Латимера, этот метод дает завышенные результаты. Второй – аддитивный с использованием энтропий

кристаллических фторидов, из которых можно представить образование исследуемого соединения. Этот подход, скорее всего, дает заниженные результаты. При отсутствии значений энтропий кристаллических фторидов (NO_2F , ClOF_3) их оценку производили по инкрементам Латимера.

Оценка стандартной энтропии $\text{NiF}_{4(\kappa)}$ была сделана на основе предположения о примерном постоянстве прироста энтропии соединения при переходе от фторида металла степени окисления $+n$ к фториду металла степени окисления $+(n+1)$. К анализу был фактически привлечен весь массив данных справочника «Термические константы веществ». В результате было найдено: на единицу валентности металла прирост энтропии составляет $1,20 \pm 0,05$ раза. В результате оценочное значение стандартной энтропии $\text{NiF}_{4(\kappa)}$ найдено равным 106 ± 7 Дж/моль·К.

Рекомендуемые нами значения стандартных энтропий исследуемых соединений являются средними арифметическими величинами между значениями, полученными по инкрементам Латимера и на основе аддитивного подхода; эти величины приведены в таблице 6. Погрешность этих величин по нашей оценке не ниже 10%. Наконец, в таблице 6 приведены рассчитанные нами значения стандартных энергий Гиббса образования исследованных соединений.

Таблица 6

Стандартные значения энергий Гиббса образования и энтропий
исследованных веществ при 298,15 К

Соединение	$\Delta_f G^\circ$; кДж/моль	S° ; Дж/моль·К.
$\text{K}_2[\text{NiF}_6]_{(\kappa)}$	-1857 ± 12	267 ± 30
$(\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\kappa)}$	-802 ± 11	255 ± 28
$(\text{ClOF}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\kappa)}$	-831 ± 15	389 ± 42
$\text{Ca}[\text{NiF}_6]_{(\kappa)}$	-1817 ± 11	216 ± 26

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые измерены энтальпии взаимодействия $K_2[NiF_6]_{(к)}$, $(NO_2)_2[NiF_6]_{(к)}$, $(ClOF_2)_2[NiF_6]_{(к)}$, $Ca[NiF_6]_{(к)}$ с водой и разбавленным водным раствором щелочи.

2. Впервые измерены энтальпии растворения $KF_{(к)}$ в водных растворах KNO_3 и KOH , NiF_2 и HF , энтальпия смешения растворов NiF_2 , HNO_3 и HF . Это позволило проанализировать вопрос о возможном взаимодействии компонентов в растворах и взвесьях, полученных после реакций исследуемых веществ с водой и раствором щелочи.

3. Выполнены аналитические операции по установлению составов систем после калориметрических опытов: определение концентрации фторид-ионов титрованием нитратом тория; определение суммарной концентрации кислот (щелочи) кислотнo-основным титрованием; определение концентрации иона Ni^{2+} титрованием исследуемого раствора трилоном Б. Эти определения совместно с результатами измерения энтальпий вспомогательных процессов позволили установить термохимические уравнения взаимодействия исследуемых веществ с водой и водным раствором щелочи.

4. По этим уравнениям на основе результатов собственных калориметрических измерений и литературных данных впервые определены при 298,15 К двумя независимыми способами стандартные энтальпии образования исследуемых соединений:

$$\Delta_f H^\circ(K_2[NiF_6]_{(к)}) = -2006 \pm 8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ((NO_2)_2[NiF_6]_{(к)}) = -1096 \pm 8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ((ClOF_2)_2[NiF_6]_{(к)}) = -1154 \pm 8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ(Ca[NiF_6]_{(к)}) = -1955 \pm 7 \text{ кДж/моль};$$

5. Выполнена оценка величин стандартных энтропий исследуемых соединений и найдены значения стандартных энергий Гиббса образования исследуемых соединений:

$$\Delta_f G^\circ(K_2[NiF_6]_{(к)}) = -1857 \pm 12 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^\circ((\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}) = - 802 \pm 11 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^\circ((\text{ClOF}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}) = - 831 \pm 15 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Ca}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}) = - 1817 \pm 11 \text{ кДж/моль}$$

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ
ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. К.И. Шаталов, С.Н. Соловьев. Энтальпии образования гексафторникелатов (IV) калия и нитрония // Тез. докл. XVI Междунар. конф. по хим. термодинамике в России. 2007. Суздаль. Изд. ИХР РАН. с. 149.
2. С.Н. Соловьев, К.И. Шаталов. Стандартные энтальпии образования $\text{K}_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ // Ж. физ. химии. 2009. т. 83. № 6. с. 1193-1195.
3. К.И. Шаталов, С.Н. Соловьев. Энтальпия образования $(\text{ClOF}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ // Тез. докл. междунар. конф. «Основные тенденции развития химии в начале XXI века». Санкт-Петербург. 2009. Изд-во С-Пб Ун-та. с. 312.
4. К.И. Шаталов, С.Н. Соловьев. Энтальпия образования $\text{Ca}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ // Тез. докл. XVII Междунар. конф. по хим. термодинамике в России. Казань. 2009. Изд. Казанского Ун-та. т.2. с. 150.
5. К.И. Шаталов, С.Н. Соловьев. Стандартная энтальпия образования $(\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ // Ж. физ. химии. 2011. т.85. № 2. с. 388-390.
6. С.Н. Соловьев, К.И. Шаталов, А.Я. Дупал. Стандартная энтальпия образования $(\text{ClOF}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ // Ж. физ. химии. 2011. т. 85. № 10. с. 1988-1990.
7. К.И. Шаталов, А.А. Корунов, С.Н. Соловьев. Энтальпии образования некоторых комплексных соединений никеля (IV) // Тез. докл. XVIII Междунар. конф. по хим. термодинамике в России. Самара. 2011. Изд. СамГТУ. т.2. с. 106.