

C-F BOND ENTHALPY IN FLUORINATED GRAPHITE AND SOME FLUORIDES OF FULLERENE C₆₀

Lukyanova V.A.^{*}, Papina T.S., Kolesov V.P.

Department of Chemistry, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia

Introduction

The present work is continuation of the study of C-F bond in fluoroderivatives of diverse modifications of carbon. Enthalpies of formation of fluorofullerenes C₆₀F₄₈, C₆₀F₃₆ and C₆₀F₁₈ were determined before [1, 2, 3 correspondingly] for this aim. In this work the formation enthalpy of fluorinated graphite CF_{0.96} was determined by measurement of its combustion energy, whence C-F bond enthalpy was calculated and compared to those in fluorofullerenes.

Experimental

Fluorinated graphite CF_{0.96} was obtained in Research Institute of Electrocarbon Products by fluorination of artificial graphite according to the method described in [4]. Composition of the sample was established by analytical determination of fluorine. Contents of fluorine was found to be 60.30 mass per cent; it corresponds to the formula CF_{0.96}. The sample contained small admixtures of metals as was found by atomic absorption analysis: Fe - 0.0990, Al - 0.0191, Ni - 0.0020, Cu - 0.0013 mass per cent.

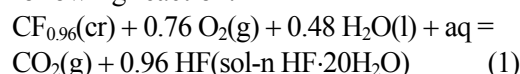
Combustion energy of CF_{0.96} in oxygen was determined using a calorimeter with isothermic jacket and rotating bomb lined with platinum [5]. The temperature rise was measured with a copper resistance thermometer and a bridge circuit. The sensitivity of temperature measurements corresponded to $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ K. The energy equivalent of the calorimeter was determined by combustion of standard benzoic acid.

In combustion experiments with CF_{0.96} a sample of mass about 0.1 g was sealed in a Terylene-film bag and placed into a thin-walled platinum crucible together with a pellet of benzoic acid. Terylene film and benzoic acid served as auxiliary materials, their heat of combustion made up 88% of the total amount of the heat. About 10 ml of water was introduced into the bomb to dissolve HF and HNO₃ arising during combustion. The initial pressure of oxygen was 4.0 MPa, the initial temperature was 298.15 \pm 0.03 K in all runs.

The products of combustion were quantitatively analysed for CO₂(g), HF(sol-n) and HNO₃(sol-n). Deficiency of CO₂ and HF were used in calculation of correction for formation of slight amounts of CF₄. Combustion of CF_{0.96} in the conditions of our experiment proceeded very smoothly, without formation of any amount of CO. But traces of soot in the crucible were detected in all runs, and small corrections (~ 0.4 J) were introduced for its heat of combustion. Correction for the heat of combustion of Fe and Al admixtures was introduced as well (~ 1.4 J]; correction for other metals was negligible.

Results and discussion

Five runs were made. Mean value of the standard massic energy of combustion $\Delta_c u^\circ$ (CF_{0.96}) = (-13396 \pm 37) J/g was obtained. The standard molar energy of combustion $\Delta_c U^\circ$ is equal to (-405.2 \pm 1.1) kJ/mol; it concerns to the following reaction:

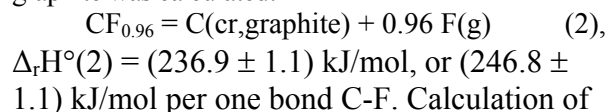


The energy of combustion and enthalpies of combustion ($\Delta_c H^\circ$) and formation ($\Delta_f H^\circ$) of CF_{0.96} in crystalline state are reported in the following table. Values of the enthalpies of formation of CO₂(g), H₂O(l) and F⁻(aq) were taken from the reference book [6].

Table. Thermodynamic values for CF_{0.96} (cr) at 298.15 K

$-\Delta_c u^\circ$, Дж/г	13396 \pm 37
$-\Delta_c U^\circ$, кДж/мол	405.2 \pm 1,1
$-\Delta_c H^\circ$, кДж/мол	404.6 \pm 1.1
$-\Delta_f H^\circ$, кДж/мол	160.7 \pm 1.1

Using the obtained value of the enthalpy of formation of CF_{0.96} together with $\Delta_f H^\circ$ (F, g) = 79.38 \pm 0.30 kJ/mol [6], the enthalpy of reaction of breaking C-F bond in fluorinated graphite was calculated:



*E-mail: lukyanova@phys.chem.msu.ru

the enthalpies of similar reactions per one C-F bond for the fluorofullerenes $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{36}$ and $C_{60}F_{18}$ studied before leads to the conclusion that this bond is essentially weaker (by ~ 60 kJ/mol) in fluorinated graphite than in fluorofullerenes.

Acknowledgment

Authors thank Dr. N.V.Polyakova and Dr A.G.Buyanovskaya for synthesis and analysis of the sample of $CF_{0.96}$.

This work was supported by the RFBR, Grant 00-03-32623.

References

- 1.Papina TS, Kolesov VP, Lukyanova VA et al. J. Chem. Thermodyn. 1999;31:1321-1328.
- 2.Papina TS, Kolesov VP, Lukyanova VA et al. J. Phys. Chem. B.2000;104 (23):5403-5405.
- 3.Papina TS, Kolesov VP, Pimenova SM et al.5 International Workshop:Fullerenes and Atomic Clusters. St Petersburg, July 2-6, 2001:347, Russia.
- 4.Kolesov VP, Slavutskaya GM, Alekhin SP et al. Zh. Fiz. Khim.1972;46:2138-2141.
- 5.Fialkov AS, Polyakova NV, Yurkovskij IM et al. Neorg. Materialy 1979;15(7):1206-1209
- 6.CODATA Key values for Thermodynamics. NewYork: Hemisphere.1989.

ЭНТАЛЬПИЯ С-F СВЯЗИ ВО ФТОРИРОВАННОМ ГРАФИТЕ И НЕКОТОРЫХ ФТОРИДАХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀.

Лукьянова В.А.*, Папина Т.С., Колесов В.П.

Химический факультет МГУ, 119992 Москва, Российская федерация

Введение

Настоящая работа является продолжением изучения связи С-F во фторпроизводных различных модификаций углерода. Ранее с этой целью были определены энтальпии образования фторфуллеренов C₆₀F₄₈, C₆₀F₃₆ и C₆₀F₁₈ [1,2,3 соответственно]. В данной работе была определена энтальпия образования фторированного графита CF_{0.96} путем измерения его энтальпии сгорания, откуда была рассчитана энтальпия связи С-F и сопоставлена с аналогичными величинами для фторидов фуллерена C₆₀.

Экспериментальная часть

Фторид графита состава CF_{0.96} получен в НИИ электроугольных изделий действием фтора на искусственный графит по методике [4]. Состав образца установлен по элементному анализу на фтор. Найдено 60.3±0.2 масс.% F, что соответствует эмпирической формуле CF_{0.96}. Исследуемый образец CF_{0.96} содержал в незначительных количествах примеси металлов: Fe - 0.0990, Al - 0.0191, Ni - 0.0020, Cu - 0.0013 масс.% (установлено атомно-абсорбционным анализом).

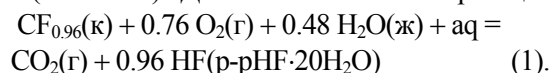
Энергию сгорания CF_{0.96} в кислороде определяли в калориметре с изотермической оболочкой и вращающейся платинированной бомбой [5]. Подъем температуры измеряли медным термометром сопротивления с помощью мостовой схемы. Чувствительность измерения температуры соответствовала ±5·10⁻⁵К. Энергетический эквивалент калориметра определяли сжиганием эталонной бензойной кислоты.

В опытах по сжиганию CF_{0.96} навеску (~0.1г) запаивали в ампуле из териленовой пленки и помещали в тонкостенный платиновый тигель вместе с таблеткой бензойной кислоты. Териленовая пленка и бензойная кислота служили вспомогательным веществом, теплота их сгорания составляла 88% от общего количества тепла. В бомбу вводили ~10 мл воды для растворения HF и HNO₃, образующихся в опыте. Начальное давление кислорода было 4.0 МПа, начальная

температура была 298.15±0.03К во всех опытах. Продукты сгорания количественно анализировали на CO₂(г), HF(р-р) и HNO₃(р-р). По недостатку диоксида углерода и плавиковой кислоты вычисляли поправку на образование незначительного количества CF₄(г). В условиях эксперимента сгорание CF_{0.96} протекало очень плавно и без образования СО. Однако следы сажи находили в тигле во всех опытах, на теплоту ее сгорания вводили небольшие поправки (~0.4Дж). Вводилась также поправка на теплоту сгорания примесей Fe и Al (~1.4Дж); поправка на другие металлы была пренебрежимо мала.

Результаты и обсуждение

Было проведено пять опытов. Получено среднее значение удельной энергии сгорания Δ_{сu}^o(CF_{0.96}), равное -(13396±37) Дж/г. Стандартная мольная энергия сгорания Δ_{сU}^o равна -(405.2±1.1) кДж/моль и относится к реакции:

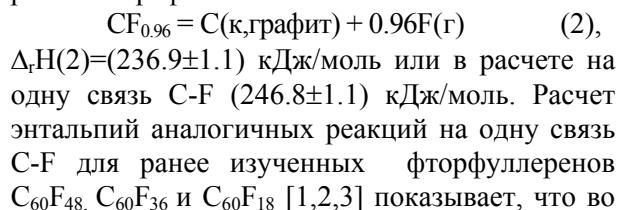


В таблице приведены энергии сгорания и стандартные мольные энтальпии сгорания (Δ_{сH}^o) и образования (Δ_{рH}^o) CF_{0.96} в кристаллическом состоянии. Величины энтальпий образования CO₂(г), H₂O(ж) и F-(аг) взяты из справочника [6].

Таблица. Термодинамические величины для CF_{0.96} (к) при 298.15К

-Δ _{сu} ^o , Дж/г	13396 ± 37
-Δ _{сU} ^o , кДж/моль	405.2 ± 1,1
-Δ _{сH} ^o , кДж/моль	404.6 ± 1.1
-Δ _{рH} ^o , кДж/моль	160.7 ± 1.1

Используя полученное значение энтальпии образования CF_{0.96} и Δ_{рH}^o(F,г)=79.38±0.30 кДж/моль [6], вычислена энтальпия реакции отрыва атома фтора от решетки графита:



* E-mail: lukyanova@phys.chem.msu.ru

фторированном графите эта связь существенно менее прочна (на ~60 кДж/моль), чем во фторфуллеренах.

Авторы благодарят д-ра Н.В. Полякову и д-ра А.Г.Буйновскую за синтез и анализ образца $CF_{0.96}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 00-03-32623.

Литература

- 1.Papina TS, Kolesov VP, Lukyanova VA et al. J. Chem. Thermodyn. 1999;31:1321-1328.
- 2.Papina TS, Kolesov VP, Lukyanova VA et al. J. Phys. Chem. B.2000;104 (23):5403-5405.
- 3.Papina TS, Kolesov VP, Pimenova SM et al.5 International Workshop:Fullerenes and Atomic Clusters. St Petersburg, July 2-6 ,2001:347, Russia.
- 4.Колесов ВП, Славуцкая ГМ, Алехин СП и др. Ж.физ.хим.1972;46:2138-2141.
- 5.Фиалков АС, Полякова НВ, Юрковский ИМ и др. Неорг. материалы.1979;15(7):1206-1209.
- 6.CODATA Key Values for Thermodynamics. New York:Hemisphere.1989.