

УДК 543.226+546.16+546.13

ХИМИЯ

В. Ф. СУХОВЕРХОВ, В. С. БАРКМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДОЕ В СИСТЕМЕ ClF_5 — ClF_3

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 24 V 1972)

В настоящее время известно более десяти методов синтеза пентафторида хлора (¹⁻¹⁴) и в каждом из них в качестве исходного или промежуточного вещества выступает трифторид хлора, который может явиться одной из основных примесей в конечном продукте синтеза (ClF_5). Пентафторид и трифторид хлора обладают как общностью, так и различием физико-химических свойств, что в ряде случаев может приводить к неправильной трактовке получаемых при исследовании результатов.

В целях выяснения характера возможного взаимодействия пентафторида и трифторида хлора и установления их взаимного влияния на некоторые физические свойства, нами изучено фазовое равновесие жидкость — твердое в системе ClF_5 — ClF_3 методом дифференциально-термического анализа во всем диапазоне концентраций компонентов. Исходя из ряда физических свойств трифторида и пентафторида хлора, мы предполагали, что диаграмма конденсированного состояния двойной системы ClF_5 — ClF_3 будет иметь тип, характерный для систем с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом, иными словами, для систем простого эвтектического типа, примером которых может служить система ClF_3 — HF (¹²). Совершенно неожиданно система ClF_5 — ClF_3 оказалась довольно сложной и интересной в теоретическом отношении, поскольку в ней одновременно были обнаружены явления расслаивания, образования химического соединения и полиморфизма пентафторида хлора.

Исходный пентафторид хлора был приготовлен тетрафторхлоратным методом, предложенным Пилиповичем с соавторами (⁶). Перед использованием ClF_5 подвергался предварительной химической очистке от возможных примесей фтористого водорода и трифторида хлора пропусканием над фтористым цезием и фтористым натрием в никелевой вакуумной системе.

Трифторид хлора синтезировали и очищали методами, описанными в монографии (¹³). Чистота каждого из препаратов соответствовала 99,8 вес. %. В связи с высокой летучестью и реакционной способностью

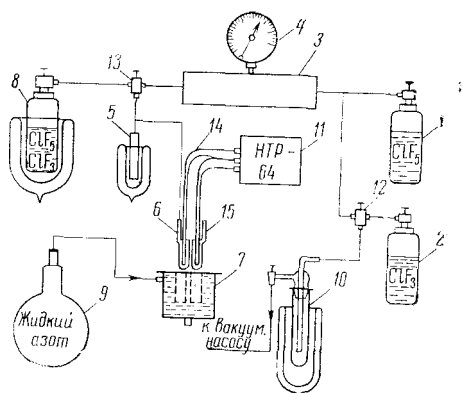


Рис. 1. Принципиальная схема установки для дозирования и дифференциально-термического анализа систем на основе летучих фтористых соединений. 1, 2 — никелевые сосуды с чистыми ClF_5 и ClF_3 ; 3 — дозатор, 4 — вакуумметр, 5 — смеситель, 6 и 15 — сосуды Степанова, 7 — термоблок, 8 — сосуд для сбора использованных смесей веществ, 9 — сосуд Дьюара с азотом, 10 — ловушка, 11 — НТР-64, 12, 13 — проходные вентили, 14 — термопара

пента- и трифторида хлора потребовалось разработать специальную методику дифференциально-термического анализа и создать установку для дозирования компонентов системы в строго определенных соотношениях по давлению паров. Принципиальная схема никелевой вакуумной установки для дозирования и дифференциально-термического анализа систем, состоящих из высоко агрессивных летучих фтористых соединений, дана на

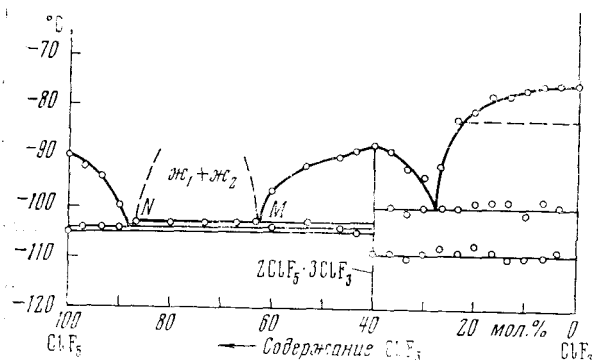


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{ClF}_5 - \text{ClF}_3$

рис. 1. Исходные очищенные пентафторид и трифторид хлора находились в никелевых сосудах 1 и 2, емкостью 200 см³, запиравшихся микровентильми, позволяющими осуществлять точную подачу веществ в калиброванный (250 см³) объем 3 (дозатор), снабженный образцовым вакууметром 4. Объем дозатора вместе с подводящими трубопроводами составлял 250 см³. Перед началом каждого опыта установка вакуумировалась до давления $10^{-2} - 10^{-3}$ мм рт. ст. и дозирующая ее часть отсекалась проходными вентилями 12 и 13. Затем в калиброванный объем вводили 228 мм рт. ст. одного из компонентов системы и из него уже отбирали необходимое количество вещества в смеситель 5, открывая вентиль 13. Суммарное количество обоих компонентов для записи кривых нагревания во всех опытах составляло 114 мм рт. ст. В пределах этого общего давления изменяли соотношение компонентов системы. Первоначальный избыток (228 мм рт. ст.) каждого компонента при приготовлении смесей брали с целью дополнительной очистки ClF_5 и ClF_3 в процессе отбора пробы в смеситель 5. Дополнительная очистка веществ от менее летучих примесей происходила за счет отбора газовой фазы, наиболее богатой основным компонентом.

После отбора необходимого количества первого компонента в смеситель 5 вентиль 13 закрывали и избыток вещества из дозатора конденсировали в сборнике 8 с помощью жидкого азота. Возможные следовые количества первого компонента затем скачивали вакуумным насосом через ловушку 10, охлаждаемую также жидким азотом. После этого производили операцию отбора второго компонента в смеситель 5. Наличие сосуда 8 для вымораживания неиспользованных компонентов давало возможность проводить все исследование вне вытяжного шкафа. После приготовления смеси заданного состава смеситель 5 отогревали (при закрытом вентиле 13), и при этом происходило смешение компонентов в газовой фазе. Затем пары веществ конденсировали в пирексовый сосуд Степанова 6, служивший для записи кривых нагревания. Аналогичный эталонный сосуд 15 был заполнен прокаленной окисью алюминия. Во избежание образования неоднородной смеси в сосуде Степанова ее повторно размораживали, добиваясь такого состояния, чтобы навеска вещества приобрела однородность и заполнила нижнюю часть сосуда, где в чехле находилась дифференциальная платина-золотопалладиевая термопара, градуированная на низкие температуры по реперным веществам (CCl_4 , толуол, пентан, эфир и др.). Спай простой термопары был помещен в сосуд с эталоном. Обе термопары были присоединены к низкочастотному термографическому регистратору НТР-64. Охлаждение проб веществ и их нагревание проводили в алюминиевом термоблоке 7, охлаждаемом жидким азотом. Скорость нагрева составляла 1,5—2 град/мин.

Таблица 1

Результаты исследования системы $\text{ClF}_5 - \text{ClF}_3$

№№ точек	Состав исходной смеси, мол. %		Температурные остановки на кривых нагревания, °C			№№ точек	Состав исходной смеси, мол. %		Температурные остановки на кривых нагревания, °C		
	ClF_5	ClF_3	I	II	III		ClF_5	ClF_3	I	II	III
1	100	0	—105	—90		14	40,00	60,00	—109	—88	
2	96,66	3,33	—104	—92		15	36,66	63,33	—109	—100	—89
3	93,33	6,66	—104	—94		16	33,33	66,66	—110	—101	—92
4	90,00	10,0	—104	—100		17	30,00	70,00	—109	—100	—94
5	86,66	13,33	—103	—		18	26,66	73,33	—108	—100	—88
6	80,00	20,00	—103	—		19	23,33	76,66	—109	—100	—82
7	73,33	26,66	—103	—		20	20,0	80,0	—107	—99	—81
8	66,66	33,33	—103	—		21	16,66	83,33	—109	—99	—78
9	63,33	36,66	—104	—		22	13,33	86,66	—110	—99	—78
10	60,00	40,00	—104	—97		23	10,00	90,00	—110	—102	—77
11	53,33	46,66	—103	—92		24	6,66	93,33	—110	—99	—76
12	46,66	53,33	—104	—90		25	3,33	96,66	—109	—100	—76
13	43,33	56,66	—105	—89		26	0	100	—	—	—76

Следует подчеркнуть, что применение дозировки веществ по давлению возможно в том случае, если пары их не ассоциированы при данных условиях. Степень ассоциации веществ в паровой фазе сильно зависит от давления, при котором они находятся. Для трифторида и пентафторида хлора ассоциация паров при давлении 400 мм рт. ст. практически отсутствует, что было подтверждено нами экспериментально путем сравнения весовых количеств проб, отобранных в специальные никелевые ампулы с микровентилиями, с количествами, определенными по давлению паров при отборе проб из калиброванного объема. Результаты обоих измерений совпали с точностью до 0,01%.

Благодаря высокой чистоте исходных ClF_5 и ClF_3 по фтористому водороду и проведению записи кривых нагревания смесей без разгерметизации вакуумной системы дозирования от опыта к опыту оказалось возможным использовать для этих целей сосуды Степанова, изготовленные из стекла пирекс. Возможность же приготовления смесей $\text{ClF}_5 - \text{ClF}_3$ по давлению паров не только облегчила проведение эксперимента, но и упростила расчеты молекулярных отношений веществ в каждом составе, сведя их к вычислению отношений целых чисел шкалы вакуумметра.

Результаты исследования фазового равновесия жидкость — твердое в системе $\text{ClF}_5 - \text{ClF}_3$ во всем диапазоне концентраций компонентов методом д.т.а. представлены в табл. 1. Фазовая диаграмма этой системы, построенная по данным д.т.а. с привлечением дополнительных данных по микроструктурному анализу, приведена на рис. 2. Из диаграммы видно, что в системе $\text{ClF}_5 - \text{ClF}_3$ одновременно имеет место образование химического соединения состава $2\text{ClF}_5 \cdot 3\text{ClF}_3$, при 40 мол.% ClF_5 ; наблюдается явление расслаивания в жидком состоянии и фазовые переходы чистого пентафторида и химического соединения.

Полиморфное превращение у пентафторида хлора вначале было обнаружено термографически, а затем подтверждено с помощью микроструктурного анализа. На кривых нагревания чистого ClF_5 было обнаружено две температурных остановки (или пика) при -90 и -105° . Температурная остановка при -90° соответствует плавлению пентафторида, а при -105° — его полиморфному превращению. Следует отметить, что пик, соответствующий полиморфизму пентафторида хлора, по своим размерам лишь незначительно уступает пику, соответствующему плавлению. Установление полиморфизма у пентафторида хлора позволяет в настоящее время объяснить несоответствие в значениях температур плавления ClF_5 ,

приводившихся в ранних работах. Следует отметить также, что установленная нами температура фазового перехода пентафторида хлора (-105°) лежит значительно выше значения (-134°), указанного в работе (¹⁴).

Область расслаивания компонентов находится в пределах концентраций ClF_5 от ~ 87 до 63 мол.%. Снизу эта область ограничена прямолинейной частью кривой ликвидуса NM , так как кристаллизация компонента из двух жидких фаз является инвариантным процессом и потому протекает при постоянной температуре. Бинодальная кривая, ограничивающая область гетерогенного жидкого состояния, дана пунктиром и не полностью, так как настоящий метод не позволяет полностью определить ее границы. Наличие полиморфизма в значительной мере усложнило исследование системы $\text{ClF}_5 - \text{ClF}_3$ в связи с тем, что монотектический процесс плавления (или кристаллизации) в области расслаивания протекает при температуре -103° , т. е. очень близко от температуры фазового перехода пентафторида хлора. А это, в свою очередь, очень сильно затрудняет расшифровку экспериментальных результатов, поскольку оба процесса — полиморфизм и монотектический процесс протекают при разнице температур, близкой к погрешности эксперимента. На дифференциальных кривых нагревания в области расслаивания проявляется единственный большой и четкий тепловой эффект, соответствующий хорошо воспроизводимой температуре -103° . При исследовании чистого трифторида хлора и участка системы, отвечающего высоким концентрациям ClF_3 , не было подтверждено явление полиморфизма трифторида хлора при -83° , сообщенное в работе (¹²). На нашей диаграмме оно показано прерывистой линией. В то же время нами при исследовании участка системы с высоким содержанием трифторида хлора на кривых нагревания обнаружены температурные остановки вблизи $(109-110)^\circ$, которые мы объясняем наличием полиморфизма у конгруэнтно плавящегося соединения $2\text{ClF}_5 \cdot 3\text{ClF}_3$. Однако это требует подтверждения другими методами.

Поступило
17 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. F. Smith, Science, **141**, 1039 (1963). ² Д. В. Бантов, Б. Э. Дзевинский и др., Изв. СО АН СССР, № 2, в. 1, 81 (1968). ³ R. Bougon, J. Chatelet, P. Plurien, C. R., Ser. C, **242**, 1747 (1967). ⁴ R. Gatti, R. L. Krieger et al., J. Inorg. Chem., **28**, 655 (1966). ⁵ F. F. Gortsema, R. H. Toeniskoetter, Inorg. Chem., **5**, № 11, 1925 (1967). ⁶ D. Pilipovich, W. Maja et al., Inorg. Chem., **6**, № 10, 1918 (1967). ⁷ R. Bougon, G. Chatelet, P. Plurien, Fr. Pat. 1526028 (cl. CO1b), 1968. ⁸ W. Maja, H. F. Bauer, U. S. Pat., 3354646 (Cl. 60-211), 1967. ⁹ G. A. Hyde, M. M. Boudokian, Inorg. Chem., **7**, № 12, 2648 (1968). ¹⁰ M. Perrot, B. Cochet-Muchi (Ugine Kulmann), Fr. Pat. 1515212 (cl. c 016), 1968. ¹¹ H. H. Rogers, S. Evans, J. H. Johnson, J. Electrochem. Soc., **116**, № 5, 601 (1969). ¹² R. M. McGill, W. S. Wendlkowski, E. J. Barber, J. Phys. Chem., **61**, 1101 (1957). ¹³ Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов и др., Химия галоидных соединений фтора, «Наука», 1968. ¹⁴ В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, Б. Б. Чайванов, ЖФХ, **14**, в. 5, 1102 (1971).