

ИОНХ

—ОХН
ВХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ПОДЗОЛКО Лариса Григорьевна

УДК 546.16.13 : 543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ
ВЫСОКОАГРЕССИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ

(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1982 г.

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, старший научный сотрудник - Первов В.С., кандидат химических наук, старший научный сотрудник - Суховерхов В.Ф.

Официальные оппоненты: доктор химических наук Б.Ф. Джурицкий, доктор химических наук В.Г. Березкин

Ведущее предприятие: Всесоюзный научно-исследовательский институт химической технологии.

Защита диссертации состоится "____" декабря _____ 1982 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР по адресу: Москва 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "____" ноября _____ 1982 г.

Ученый секретарь Специализированного Совета
кандидат химических наук

Аленчикова

И.Ф. Аленчикова

Актуальность проблемы. В химии неорганических фторидов можно выделить широкий круг соединений, степень изученности которых во многом определяется разработкой специальных методов синтеза, анализа и физико-химических исследований. К ним относятся фториды и оксофториды галогенов, фториды кислорода, азота, углерода, кремния, фосфора, фтористый водород, фториды благородных газов, фториды металлов в высших степенях окисления и многие другие фторсодержащие соединения. Вещества, относящиеся к указанным классам, в последние два десятилетия приобрели важное значение в новой технике и технологии. Синтез и изучение свойств таких соединений, как фториды благородных газов, фториды галогенов и их производные, оказали большое влияние на развитие современной неорганической химии.

Одна из важных проблем исследования свойств высокоагрессивных летучих фторидов связана с идентификацией и анализом сложных газообразных и легколетучих жидких смесей. Известно, что газовая хроматография, в отличие от других физико-химических методов, обеспечивает возможность выделения индивидуальных соединений из многокомпонентных смесей с одновременным осуществлением их количественного анализа. Поэтому применение этого метода для исследования высокоагрессивных летучих фторидов является весьма перспективным. Однако в связи с высокой реакционной способностью фторидов осуществление их хроматографического анализа возможно лишь при условии решения методической и аппаратурной проблем, а также изучения характерных для этих соединений химических реакций: гидролиза, окисления, межгалогидного обмена и диспропорционирования. Это необходимо, чтобы на всех стадиях хроматографического анализа устранить причины, вызывающие разложение нестабильных и реакционноспособных веществ и искажение результатов.

В нашей стране газовая хроматография агрессивных фторидов еще

не нашла широкого применения, поэтому развитие самого метода, а также газохроматографическое исследование химических реакций, протекающих с образованием смесей летучих неорганических фторидов, является актуальным.

Цель работы состоит в изучении ряда реакций с участием высокореакционноспособных неорганических фторидов: фторидов галогенов (фториды хлора и брома), фторидов металлов (гексафториды молибдена и вольфрама) и некоторых других летучих фторидов методом газовой хроматографии. В задачу исследования входило создание специализированной хроматографической аппаратуры, разработка методик и установление особенностей анализа исследуемых веществ. Предполагалось также изучить условия получения ряда соединений (B_2F_6 , CF_4 , UF_6 , PF_5) и реакции синтеза некоторых фторидов металлов.

Методы исследования. Основным методом исследования был газ-адсорбционный хроматографический анализ с использованием в качестве адсорбента фторопласта-4. Работа проводилась на специально изготовленных газовых хроматографах, приспособленных для исследования высокоагрессивных фторидов, в частности, на разработанном СКБ АП АН СССР совместно с ИОНХ АН СССР исследовательском газовом хроматографе ХГ 2302, предназначенном для анализа агрессивных и легкогидролизующихся веществ.

Необходимые для хроматографических исследований эталонные соединения были идентифицированы с помощью химического анализа, измерения физико-химических констант (температур плавления и кипения, молекулярных масс и электропроводности), а также, в некоторых случаях, методом колебательной спектроскопии.

Научная новизна. Разработан газ-адсорбционный хроматографический метод исследования высокоагрессивных фторидов с использованием в качестве адсорбента фторопласта-4. Совместно с СКБ ана-

литического приборостроения АН СССР, при участии автора, создан специализированный газовый хроматограф ХГ 2302, предназначенный для анализа реакционноспособных и легкогидролизуемых веществ. С помощью разработанной аппаратуры и методик изучены особенности газохроматографического разделения и анализа галогенов, фторидов галогенов, фторидов металлов, фтористого водорода и других реакционноспособных неорганических фторидов.

Методом газовой хроматографии впервые определены условия существования нестабильного монофторида брома (в равновесии со фтором, бромом, трифторидом и пентафторидом брома). Установлено также, что в системе хлор-фтор при 20°C независимо от соотношения компонентов равновесие смещается в сторону образования CF_3 .

При исследовании равновесия жидкость-пар в системах CF_5-O_2 и CF_5-N_2 в условиях повышенного давления хроматографически зафиксирован факт высокой растворимости кислорода и азота в пентафториде хлора.

Методом газовой хроматографии исследованы газообразные продукты реакций восстановления ряда летучих фторидов на молибденовых нитях накаливания. Впервые газохроматографически осуществлен прямой анализ продуктов сгорания веществ во фторе в калориметрической бомбе. Исследованы реакции получения пентафторида фосфора и гептафторида иода.

Практическое значение работы. Результаты, полученные в работе, можно рассматривать как основу для дальнейшего развития метода газовой хроматографии реакционноспособных неорганических фторидов. Их можно использовать для более глубокого изучения различных химических и физико-химических процессов с участием летучих фторидов. Разработанные методики нашли применение для идентификации фторидов, синтезированных в лабораторной практике и в промышленности, в частности, при синтезе гексафторида вольфрама.

Полученные в работе характеристики удерживания исследованных веществ на фторопласте-4 опубликованы в международных справочных изданиях.

В результате изучения равновесия газ-газ в системе хлор-фтор получены новые данные об условиях образования фторидов хлора.

Обнаруженный факт высокой растворимости азота и кислорода в пентафториде хлора позволяет сделать ряд практических рекомендаций по вопросам очистки ClF_5 от примесей и по методам работы с ним.

Разработанные газохроматографические методики использованы для термодимических исследований, выполненных методом фторной калориметрии.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на IV, V, VI Всесоюзных симпозиумах по химии неорганических фторидов и на ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР в 1975, 1976, 1978 и 1980 гг.

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ.

Структура диссертационной работы. Выполненная работа изложена на стр. с рисунками и таблицами. Она включает обзор литературы (раздел I), описание экспериментов, в том числе данные по разработке метода исследования (раздел 2.1) и результаты газохроматографического исследования газофазных реакций фторирования (раздел 2.2), заключение, выводы и список литературы. Обсуждение результатов включено в каждый раздел диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В разделе I диссертации обсуждается литература по хроматографическому методу исследования высокоагрессивных летучих фторидов. Нами рассмотрены возможные ошибки при проведении хроматографического анализа, обусловленные реакционной способностью фторидов, приведены примеры использования газовой хроматографии для изуче-

ния свойств этих соединений. На основании оценки общего состояния проблемы поставлена задача данной работы.

Разработка газохроматографического метода анализа высоко-
агрессивных летучих фторидов

Во втором разделе диссертации описаны результаты работ по созданию газохроматографического метода исследования летучих неорганических фторидов (фторидов галогенов, фторидов металлов и сопутствующих им галогенов, фтористого водорода и других фторсодержащих соединений) с использованием в качестве адсорбента фторопласта-4.

Созданы экспериментальные хроматографические системы, приспособленные для анализа агрессивных фторидов, определены оптимальные варианты конструкции отдельных нестандартных узлов хроматографа. Это послужило основанием для выдачи рекомендаций при составлении технического задания к опытно-конструкторской работе, проведенной СКБ аналитического приборостроения при участии ИОИХ АН СССР по плану особо важных работ ОКР (Постановление Президиума АН СССР № 82-306 от 24 февраля 1971 г.). Работа завершилась созданием специализированного хроматографа ХГ 2302.

Хроматографическая система ХГ 2302 представляет собой современный прибор, выполненный в расчете на комплексное решение задач, связанных с исследованием агрессивных и легкогидролизующихся веществ. ХГ 2302 не имеет аналогов в нашей стране и за рубежом.

Лабораторные испытания прибора, проведенные с применением широкого круга реакционноспособных неорганических фторидов, позволили выявить технические возможности ХГ 2302 при исследовании подобных соединений. Показаны преимущества и недостатки в работе отдельных узлов хроматографа, найдены способы их устранения.

Многофункциональная хроматографическая система ХГ 2302 может

использоваться как аналитический прибор для контроля за степенью чистоты соединений, а также для исследования различных процессов, сопровождающихся образованием сложных смесей агрессивных летучих фторидов, в том числе соединений, обладающих радиоактивностью.

При разработке конкретных аналитических методик и исследования химических процессов нашли применение как экспериментальные хроматографические установки, так и специализированный хроматограф ХГ 2302.

Синтез и очистка исследуемых веществ осуществлены на основании данных литературы. Произведена идентификация эталонов с помощью методов химического анализа, ИК-спектроскопии, а также путем измерения физико-химических констант соединений. Дополнительным методом, характеризующим степень чистоты используемых эталонов, была газовая хроматография. Это позволило дать не только количественную, но и качественную оценку чистоты соединений, по составу примесей. Определяемый содержанием основного компонента в об.% уровень чистоты синтезированных и очищенных нами соединений находился в пределах 99,8 (F_2) - 99,9 (CF_2 , B_2F_2 и др.). Полученные результаты соответствуют техническим возможностям получения высокочистых соединений этого типа.

Выбор способа хроматографического разделения осуществлен на основании анализа возможностей использования отечественных материалов в качестве наполнителей колонок, данных литературы и собственных экспериментальных данных по адсорбции фторидов галогенов на фторопласте-4.

Для приготовления адсорбента на основе фторопласта-4 использована, в основном, методика, разработанная в физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова и в Государственном институте прикладной химии при создании твердого носителя для газо-жидкостной хроматографии агрессивных соединений. Некоторые дополнения, внесен-

ные нами, касаются предварительной обработки адсорбента перед заполнением хроматографической колонки. В частности, для ликвидации возможных механических примесей порошок промывали концентрированным раствором соляной кислоты, дистиллированной водой и высушивали при 100°C. Затем в платиновой чашке обрабатывали жидким пентафторидом брома, что позволяло произвести пассивацию адсорбента и тем самым предотвратить возможные побочные процессы в хроматографической колонке. Полученный по описанной методике адсорбент имел активную поверхность 2-4 м²/г и был устойчив к трифториду хлора до 100°C.

Использование фторопласта-4 для разделения высокоагрессивных фторидов позволило разработать газохроматографические методики анализа смесей, содержащих, наряду со фтором и другими галогенами, такие сильные окислители как фториды галогенов. Качественный состав смесей определялся задачами исследования, в частности, изучением равновесных смесей галогид-галогид, пентафторид хлора-кислород (азот) определением состава продуктов некоторых процессов фторирования.

Анализ смеси SiF₄ и Cl₂ осуществлен на хроматографе ХЛ-7 с детектором по теплопроводности на вольфрамовых нитях накалывания, изменения в конструкцию прибора внесены лишь в системе дозирования. Использован вакуумный ввод пробы с помощью блока, состоящего из семи игольчатых вентилях и дозирующей петли из никелевого капилляра. Показано, что химические и физико-химические свойства тетрафторида кремния и хлора позволяют проводить их хроматографический анализ на стандартных приборах, оснащенных вакуумной системой ввода проб.

Оптимальные условия разделения при использовании аргона в качестве газа-носителя достигнуты в колонке из никеля длиной 5 метров, заполненной фторопластом-4 фракции 0,2-0,8 мм. Хроматограм-

ма, представленная на рис. 1, иллюстрирует эффективность разделения компонентов при температуре 20°C и скорости газа-носителя $50\text{ см}^3/\text{мин}$.

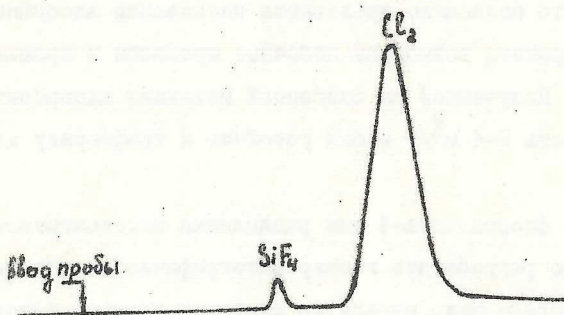


Рис. 1. Хроматограмма смеси SiF_4 и CCl_2 на фторопласте-4.

Анализ смеси F_2 , CCF_4 , CCl_2 , CCF_3 и CCF_5 осуществлен как с применением экспериментального газового хроматографа, приспособленного для работы в агрессивных средах, так и специализированного хроматографа ХГ 2302. В качестве детектора использованы катарометры с никелевыми и вольфрамовыми филаментами, помещенными в тонкостенные никелевые чехлы (ХГ 2302). Оптимальные условия разделения достигнуты в колонке из фторопласта-4 длиной 9 метров, заполненной фторопластовым адсорбентом фракции 0,2-0,8 мм. На рис. 2 представлена хроматограмма, иллюстрирующая разделение смеси и полученная при температуре 80°C и скорости газа-носителя (гелия) $70,8\text{ см}^3/\text{мин}$.

Отметим, что примесь воздуха при любой температуре разделения элюируется одним пиком со фтором.

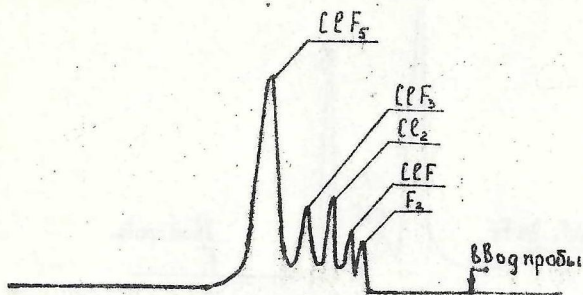


Рис. 2. Хроматограмма смеси, содержащей F_2 , $CClF$,

CCl_2 , $CClF_3$ и CCl_2F_2 .

Анализ смеси F_2 , Br_2F , Br_2 , Br_2F_3 и Br_2F_5 разрабо-

тан на специализированном хроматографе ХГ 2302 с детектором по теплопроводности. Также, как и для фторидов хлора, оптимальные условия разделения достигаются при использовании фторопластовой колонки длиной 9 метров, заполненной фторопластовым адсорбентом фракции 0,2-0,8 мм. Хроматограмма разделения равновесной смеси, содержащей F_2 , Br_2F , Br_2 , Br_2F_3 и Br_2F_5 , представлена на рис. 3. Анализ осуществлен при температуре $80^\circ C$ и скорости газа-носителя (гелия) $73,2 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Разработанная методика позволила определить условия существования, при проведении хроматографического анализа, нестабильного компонента равновесной смеси - монофторида брома и показать возможность хроматографической идентификации всех членов ряда

Br_2F , Br_2F_3 и Br_2F_5 .

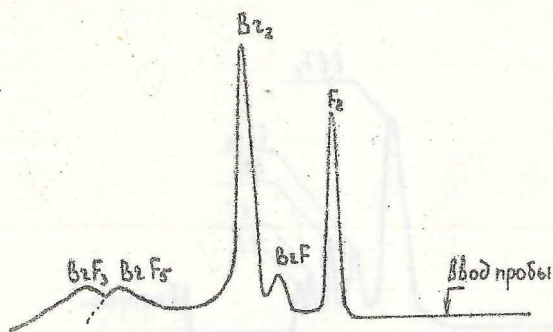


Рис. 3. Хроматограмма разделения равновесной смеси, содержащей F_2 , BrF , Br_2 , BrF_3 и BrF_5 .

Анализ гексафторидов молибдена и вольфрама на примеси произведен на специализированном хроматографе ХГ 2302 с детектором по теплопроводности. Показано, что в зависимости от состава анализируемых смесей могут быть использованы фторопластовые колонки длиной 5 и 9 метров, заполненные фторопластом-4 фракции 0,2-0,8 мм.

В присутствии фтористого водорода анализ смеси F_2 , HF и WF_6 проводился с использованием хроматографической колонки длиной 5 м. Рисунок 4 иллюстрирует динамику разделения смеси при температурах от 100 до $-10^{\circ}C$.

При $20^{\circ}C$ и ниже гексафториды вольфрама и молибдена не элюируются, что свидетельствует о высокой степени адсорбции этих веществ на фторопласте-4. При низкотемпературном разделении высоколетучих примесей пики соединений получаются широкие, однако, удается полностью разделить CF_4 с NF_3 . Не поддаются разделению и при $-10^{\circ}C$ фтор и тетрафторид углерода. При температуре $20^{\circ}C$ и длиной колонки 5 м удается разделить смеси F_2 и SiF_4 , F_2 и SF_6 .

Полученные результаты показывают, что при использовании программирования в диапазоне температур от -10 до $100^{\circ}C$ в гексафтори-

де вольфрама могут быть определены следующие компоненты F_2 (CF_4), NF_3 , SF_6 , SiF_4 и HF .

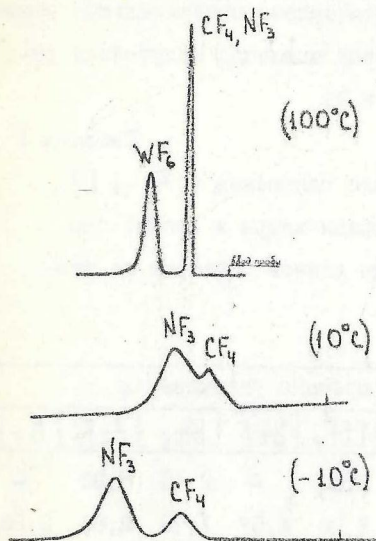


Рис. 4. Разделение смеси CF_4 (F_2), NF_3 и WF_6 при различных температурах хроматографической колонки.

Гексафторид молибдена, по сравнению с гексафторидом вольфрама, отличается большей склонностью к разложению и восстановлению на металлических поверхностях. Нами было отмечено, что в катарометре на никелевых филаментах при повышенной температуре происходит восстановление MoF_6 , что фиксируется на хроматограмме искаженной формой пика соединения. Для гексафторида молибдена по этой причине возможна лишь качественная идентификация.

При разработке методик анализа отмечены особенности хроматографической идентификации высокоагрессивных фторидов на фторопласте-4, установлены чувствительность и точность определений по каждому компоненту смеси. Показано, что большие потери вещества характерны для таких соединений как HF , B_2F_3 , CF_3F .

Осуществление дополнительной пассивации системы этими веществами непосредственно перед анализом и увеличение пробы снижают погрешность определений.

Для исследованных соединений установлены относительные времена удерживания при различных температурах анализа. Полученные результаты представлены в таблицах I и 2.

Таблица I

Относительные времена удерживания галогенов (F_2 , CF_2 , Br_2) и фторидов галогенов (фториды хлора и брома) при различных температурах в колонке длиной 9 метров на фторошласте-4

Температура, °К, (°С)	Относительные времена удерживания								
	F_2	CF_2	CF_4	CF_2	CF_2	Br_2F	Br_2	Br_2F_2	Br_2F_3
323 (50)	I	1,16	1,49	1,80	3,02	-	2,44	4,80	-
353 (80)	I	1,13	1,27	1,50	1,86	1,57	1,70	2,56	2,83
373 (100)	I	1,08	1,20	1,37	1,55	-	1,49	1,97	2,05

Таблица 2

Относительные времена удерживания MoF_6 , WF_6 и сопутствующих им летучих примесей на колонке длиной 5 метров при различных температурах анализа

Температура, °К, (°С)	Относительные времена удерживания						
	F_2	CF_4	NF_3	SiF_4	SF_6	MoF_6	WF_6
293 (20)	I	I	I	1,40	1,3	не элюируются	
373 (100)	I	I	I	1,08	1,15	1,68	1,75
263 (-10)	I	I	1,51	-	-	не элюируются	

Для галогенов и фторидов галогенов определена графическая зависимость логарифмов удерживания $\lg V_R$ от температуры колонки

I/T. Показано, что фтор практически не сорбируется на фторопласте-4 и его параметры удерживания мало зависят от изменения температуры хроматографической колонки. Для пентафторида хлора и пентафторида брома, а также для трифторида брома, наблюдается резкое изменение параметров удерживания с увеличением температуры анализа.

В рядах фторидов галогенов CF_4 , CF_3 , CF_2 и B_2F_4 , B_2F_3 , B_2F_5 зависимость относительных времен удерживания от температур кипения и молекулярных масс носит различный характер, что можно объяснить отсутствием аддитивного изменения свойств членов ряда с увеличением молекулярной массы соединения, обусловленного, в свою очередь, особенностями их строения. По характеру изменения параметров удерживания в рядах фторидов галогенов можно предположить, что адсорбция их на фторопласте-4 носит чисто физический характер.

Сопоставление собственных результатов, полученных с применением газо-адсорбционного разделения, и литературных данных, относящихся к использованию газо-жидкостной хроматографии, показывает, что оба метода в равной мере применимы к анализу летучих фторидов. Однако, эффективность разделения газо-жидкостного способа, как правило, выше, что позволяет использовать колонки меньшей длины.

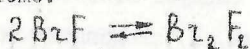
К числу преимуществ разработанного газо-адсорбционного метода анализа фторидов на фторопласте-4 следует отнести более широкий температурный диапазон исследования, а, следовательно, и возможность варьирования чувствительностью. Достоинством метода является также исключение жидкой фазы, которая по сравнению с твердым адсорбентом, как правило, более склонна к взаимодействию с такими сильными окислителями как фториды галогенов, что значительно уменьшает вероятность появления ложных пиков.

Газохроматографическое исследование процессов фторирования

Достаточно высокая чувствительность и экспрессность метода позволили успешно использовать его для идентификации сложных смесей реакционноспособных фторидов. С помощью специально разработанных методик были исследованы химические и физико-химические процессы с участием фторидов галогенов, фторидов металлов и некоторых других летучих фторидов.

Исследование равновесия газ-газ в системе бром-фтор (1:1) было осуществлено с целью синтеза нестабильного монофторида брома, выявления условий его существования и возможности идентификации методом газовой хроматографии.

На основании данных литературы осуществлен синтез равновесной смеси фторидов брома при 20°C, хроматографически показана динамика изменения ее состава. Установлено, что через три минуты после смешивания реагентов (брома и фтора) в реакционной смеси фиксируются три компонента F_2 , Br_2 и BrF , через три часа отмечается образование BrF_3 , а через сутки - BrF_5 . При этом количество монофторида брома хотя и уменьшается во времени, полного исчезновения BrF в равновесной смеси не наблюдается. Условия хроматографического разделения фторидов брома (температура анализа 80°C) не благоприятствуют выделению из смеси чистого монофторида брома из-за его склонности с повышением температуры к разложению по схеме:



поэтому в данном случае метод газовой хроматографии может быть использован лишь для качественной характеристики состава продуктов равновесия. Отсутствие количественных результатов анализа не

дает возможности расчета константы равновесия. Однако, факт обнаружения монофторида брома в равновесных смесях даже при повышенных температурах говорит в пользу данных, свидетельствующих о том, что с повышением температуры в системе $\text{BrF}_3 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 3\text{BrF}$ равновесие смещается в сторону образования монофторида брома и константа равновесия, рассчитанная по данным изменения давления, увеличивается от $7,2 \cdot 10^2$ при $55,6^\circ\text{C}$ до $8,4 \cdot 10^3$ при $107,1^\circ\text{C}$. Полученная нами и представленная на рис. 5 хроматограмма равновесной смеси BrF_3 и Br_2 подтверждает наличие в продуктах равновесия значительного количества BrF .

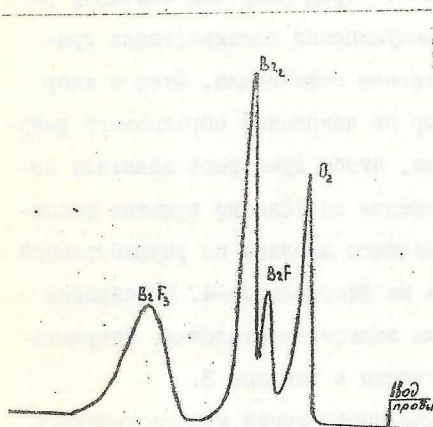


Рис. 5. Хроматограмма смеси BrF_3 и Br_2 .

Отбор пробы осуществлен при температуре 100°C . Температура колонки и детектора - 80°C . Колонка длиной 9 м была заполнена фторопластовым адсорбентом фракции 0,2-0,8 мм. Газ-носитель - гелий со скоростью $71,2 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Исследование равновесия газ-газ в системе хлор-фтор при температуре 20°C было предпринято с целью выявления характера взаимодействия хлора со фтором при комнатной температуре в никелевой аппаратуре. Хотя литературные данные свидетельствуют о том, что

основным продуктом реакции, осуществлявшейся при разных условиях в широком диапазоне температур, при недостатке фтора является мо-нофторид хлора, наши эксперименты показали, что смесь фтора и хлора с различным соотношением компонентов, при давлении 1 ат через сутки, по данным хроматографического анализа, содержала третий компонент, соответствующий трифториду хлора. Тщательный анализ условий приготовления смесей показывал, что никаких продуктов побочного взаимодействия в смеси быть не должно. Систематическая погрешность, обусловленная, к примеру, гидролизом, должна была проявиться на хроматограмме несколькими пиками (например, HCl , HF , OF_2 , $\text{Cl}_2\text{O}_2\text{F}$).

Газообразные смеси фтора и хлора в соотношении 1:1 и 1:2 готовили в никелевом сосуде объемом 100 см³, присоединенном к вакуумной системе хроматографа XI 2302. Перед напуском исходных реагентов реакционный сосуд и все коммуникации пассивировали трифторидом хлора (или фтором) и тщательно откачивали. Фтор и хлор высокой чистоты напускали в реактор по показанию образцового вакуумметра в заданном соотношении так, чтобы суммарное давление составило 1 атмосферу. Динамику изменения состава во времени фиксировали с помощью газохроматографического анализа по разработанной методике разделения фторидов хлора на фторопласте-4. Калибровка системы была осуществлена по чистым веществам-эталонам. Результаты количественного анализа представлены в таблице 3.

В достаточно близком приближении соотношение израсходованных на реакцию фтора и хлора составляет 3/1, а количество образовавшегося трифторида хлора соответствует стехиометрии реакции $\text{Cl}_2 + 3\text{F}_2 \rightarrow 3\text{ClF}_3$. В пределах чувствительности метода (0,01 об.%) в смесях не были обнаружены другие фториды хлора. Хроматограмма смеси, полученной через трое суток после смешивания компонентов (соотношение $F_2 / \text{Cl}_2 = 1/2$), представлена на рис. 6.

Таблица 3

Результаты хроматографического анализа реакционной смеси, образующейся при взаимодействии хлора и фтора

Время выдержки, в сутках	Концентрация в об.% *					
	F_2	Cl_2	CF_3	F_2	Cl_2	CF_3
0	50	50	-	8,7	19,4	-
I	24,3	41,0	17,5	3,2	17,5	3,4
3	6,0	35,3	28,9	0,95	16,75	4,9
10	-	32,9	48,9	-	16,3	5,3

* Концентрации рассчитаны без учета изменения давления в реакционном сосуде.

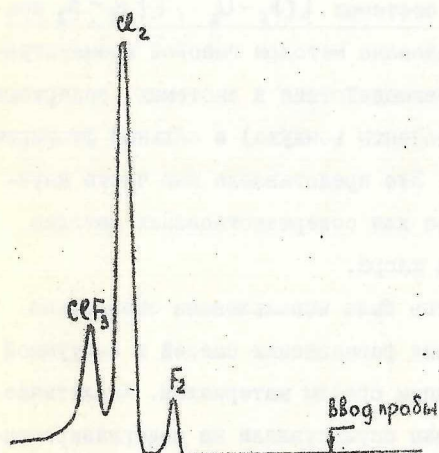


Рис. 6. Хроматограмма продуктов реакции F_2 с Cl_2 при $20^\circ C$ в газовой фазе. Хроматограф ХГ 2302, колонка из фторопласта длиной 9 м заполнена фторопластовым адсорбентом. Детектор - катарометр, газ-носитель - гелий.

Таким образом, даже при избытке хлора в реакционной смеси конечным продуктом реакции является трифторид хлора.

Наши результаты, хотя и являются несколько неожиданными, получены с помощью более точного и чувствительного аналитического метода (по сравнению с ранее использованными), позволяющего разделить все компоненты реакционной смеси и произвести их количественный анализ. По нашему мнению, факт образования трифторида хлора при любом соотношении фтора и хлора во времени при комнатной температуре можно объяснить каталитическим влиянием фторированной поверхности внутренних стенок никелевого реакционного сосуда.

Полученные нами результаты требуют пересмотра некоторых выдвигаемых ранее положений и проведения более глубокого исследования для выяснения характера взаимодействия в системе $NiF_2 - F_2 - Cl_2$.

Равновесие жидкость-пар в системах $ClF_5 - O_2$, $ClF_5 - N_2$ при повышенном давлении было исследовано методом газовой хроматографии для выяснения характера взаимодействия в системах, содержащих кислород и азот (основные компоненты воздуха) и сильный фторирующий агент - пентафторид хлора. Это представляло как чисто научный, так и практический интерес для совершенствования методов синтеза и очистки пентафторида хлора.

Для проведения экспериментов была использована специально разработанная методика получения равновесных смесей в вакуумной системе из устойчивых к фторидным средам материалов. Аналитический контроль состава жидкой фазы осуществляли на модернизированном хроматографе ХЛ-4 с детектором по теплопроводности. Хроматографическая колонка из никеля, длиной 6 метров и диаметром 5 мм, была заполнена фторопластовым адсорбентом. В качестве газа-носителя использован гелий со скоростью потока $50 \text{ см}^3/\text{мин}$. При тем-

пературе колонок и детектора 20°C была достигнута высокая степень разделения компонентов смеси. Типичная хроматограмма пентафторида хлора высокой чистоты и смеси, содержащей O_2 и N_2 , CClF_5 , представлена на рис. 7.

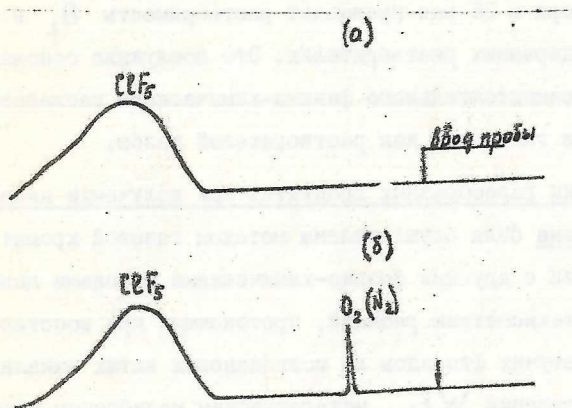


Рис. 7. Хроматограммы чистого пентафторида хлора - а и содержащего растворенный кислород (или азот) - б.

Калибровочные прямые по кислороду и азоту получены с применением эталонов (N_2 - 99,97 об.%, O_2 - 99,9% об.%). При построении графиков использована зависимость высоты пика (мм) от количества введенного в колонку вещества (см^3). Чувствительность анализа по кислороду и азоту составляла 0,01 об.%, точность определений - 0,5-1 отн.%.
Исследование систем $\text{CClF}_5\text{-O}_2$ и $\text{CClF}_5\text{-N}_2$ (жидкость-пар)

осуществлено в изотермическом режиме (20°C) в диапазоне давлений от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1,7 \cdot 10^{-7}$ Па. Методом газовой хроматографии показано, что в равновесных смесях не происходит химического взаимодействия. Экспериментально найдены величины растворимости кислорода и азота в пентафториде хлора, составившие в об.% для O_2 - 11,8 (88,8 Па) и N_2 - 17,1 (99 Па). По данным хроматографического

анализа определена зависимость количества растворенного в жидком пентафториде хлора газа (O_2 и N_2) от общего давления в равновесной смеси.

Полученные результаты показали, что пентафторид хлора является эффективным растворителем газов. Растворимость кислорода в пентафториде хлора в 25 раз превышает растворимость O_2 в органических фторсодержащих растворителях. Это послужило основанием для постановки самостоятельного физико-химического исследования свойств фторидов галогенов как растворителей газов.

Идентификация газообразных продуктов при получении низших фторидов молибдена была осуществлена методом газовой хроматографии и в сочетании с другими физико-химическими методами позволила определить стехиометрию реакций, протекающих при восстановлении некоторых летучих фторидов на молибденовых нитях накаливания.

При восстановлении WF_6 металлическим молибденом процесс описывается реакцией: $Mo + 5WF_6 = MoF_5 + 5WF_5$

В газовой фазе обнаружены следы MoF_6 и избыток WF_6 . Наличие следовых количеств гексафторида молибдена объясняется частичным диспропорционированием, в условиях синтеза, MoF_5 .

Процесс восстановления гексафторида молибдена происходит по реакции: $Mo + 5MoF_6 = 6MoF_5$. По-видимому, в данном случае также не исключается частичное диспропорционирование MoF_5 с образованием MoF_6 . Однако, обнаруженный в газовой фазе гексафторид молибдена трудно однозначно отнести к продуктам процесса диспропорционирования MoF_5 .

Восстановление трифторида азота металлическим молибденом описывается реакцией $5Mo + 8NF_3 \rightarrow MoF_3 + 3MoF_5 + MoF_6 + 4N_2$. Газовая фаза содержала избыток NF_3 , N_2 и MoF_6 .

Хроматографический анализ продуктов этой реакции был осуществлен при программировании температуры в интервале от -90 до $50^\circ C$,

что позволило разделить выходящие при 20°C одним пиком трифторид азота и азот, а также при 50°C зафиксировать пик MoF_6 .

При взаимодействии SF_6 с металлическим молибденом происходит более сложный процесс с образованием, наряду с фторидами молибдена, теофторида молибдена. Газовый остаток содержал избыток гексафторида серы и незначительное количество MoF_6 . Для предотвращения протекания побочных процессов избыток гексафторида молибдена удаляли из зоны реакции.

Высокотемпературное взаимодействие CF_4 с Mo протекает с образованием MoF_3 , MoF_4 и MoF_5 . В газовой фазе, кроме избытка тетрафторида углерода, не обнаружены другие летучие продукты.

Применение метода газовой хроматографии во фторной калориметрии. Прямое хроматографическое определение продуктов сжигания веществ во фторе в калориметрической бомбе нами выполнено впервые. Оно позволило повысить надежность экспериментальных данных по установлению кинетики образования ряда фторидов при прямом сжигании металлов в калориметрической бомбе.

Газохроматографическое исследование продуктов, образующихся при синтезе JF_7 и PF_5 , дало возможность определить оптимальные условия проведения реакций фторирования и установить их схемы.

Синтез гептафторида иода осуществлен в никелевом реакторе фторированием пентафторида иода трифторидом хлора. Взаимодействие исходных реагентов происходит при нагревании реакционной смеси до температуры 80-190°C в течение нескольких часов. Проба газа, отобранная из реактора, охлажденного до 0°C, содержала монофторид хлора, избыток трифторида хлора и незначительное количество JF_7 . Основной продукт синтеза JF_7 был идентифицирован методом ЯМР ^{19}F . Процесс фторирования описывается реакцией: $JF_5 + ClF_3 = ClF + JF_7$. Незначительная примесь ClO_2F в продуктах син-

теза объясняется частичным гидролизом трифторида хлора.

Синтез пентафторида фосфора проведен в никелевом реакторе при взаимодействии пентахлорида фосфора и пентафторида сурьмы. Газовая фаза, наряду с основным продуктом синтеза PF_5 , содержала примесь, которая была идентифицирована как PCl_2F_3 . В результате низкотемпературной переконденсации продуктов синтеза был получен чистый пентафторид фосфора.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны газохроматографические методики определения смесей высокоагрессивных неорганических фторидов, создана аппаратура, предназначенная для их реализации и показано, что газо-адсорбционный хроматографический анализ является чувствительным и надежным методом изучения разнообразных реакций фторирования.

2. Определены условия использования термически обработанного фторопласта-4 как адсорбента для разделения летучих неорганических фторидов. Разработаны и рекомендованы методики газо-адсорбционного разделения различных смесей, содержащих фтор и другие галогены, фториды галогенов, гексафториды молибдена и вольфрама, тетрафториды углерода и кремния, трифторид азота, фтористый водород, кислород и азот.

3. Установлены зависимости параметров удерживания исследованных соединений от температур кипения, молекулярных масс и температуры хроматографической колонки. В рядах CF_4 , CF_3F , CF_2F_2 и BF_3 , BF_2F , BF_2F_2 зависимости относительных времен удерживания от температур кипения и молекулярных масс соединений имеют различный характер, что обусловлено неодинаковой склонностью молекул фторидов галогенов к ассоциации.

4. Впервые методом газовой хроматографии определен состав продуктов равновесной смеси в системе бром-фтор (1:1) и зафиксирован нестабильный компонент смеси - BrF . При изучении системы хлор-фтор в газовой фазе показано, что, независимо от соотношения исходных компонентов, при температуре 20°C равновесие в течение суток смещается в сторону образования трифторида хлора.

5. Изучены реакции синтеза гексафторида иода и пентафторида фосфора. Показано, что при взаимодействии пентафторида иода с трифторидом хлора, наряду с гексафторидом иода, образуется монофторид хлора. В обменной реакции $\text{PCl}_5 + \text{SbF}_5 \rightleftharpoons \text{PF}_5 + \text{SbCl}_5$ установлена возможность образования смешанных фторхлоридов фосфора.

6. Методом газовой хроматографии при изучении равновесий газ-жидкость в системах пентафторид хлора-кислород и пентафторид хлора-азот под давлением, при температуре 20°C , показано отсутствие химического взаимодействия компонентов. Установлен факт высокой растворимости кислорода и азота в пентафториде хлора, дана ее количественная оценка.

7. Изучены газообразные продукты процессов восстановления некоторых летучих фторидов на молибденовых нитях накаливания. Впервые метод газовой хроматографии применен для контроля состава газообразных продуктов, образующихся в бомбе при термохимических исследованиях методом фторной калориметрии.

8. Даны рекомендации по принципам построения, особенностям конструкции отдельных узлов и блоков, которые использованы при разработке (совместно с СКБ АИ АН СССР) первого отечественного газового хроматографа, предназначенного для анализа агрессивных и легкогидролизующихся веществ, Хл 2302. Проведены всесторонние испытания прибора.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. В.Ф. Суховерхов, Л.Г. Подзолко, В.Ф. Гаранин. Газохроматографический анализ некоторых агрессивных газов. Ж. аналит. химии, 1975, XXX, № 2, 330-334.

2. В.Ф. Суховерхов, Л.Г. Подзолко, В.Ф. Гаранин. Газохроматографический анализ фторидов хлора. Ж. аналит. химии, 1978, XXXIII, № 7, 1360-1364.

3. В.С. Первов, В.Д. Буцкий, Л.Г. Подзолко. Получение низших фторидов молибдена в реакторе с нитями накаливания. Ж. неорг. химии, 1978, XXIII, № 6, 1486-1491.

4. В.Ф. Суховерхов, В.Ф. Гаранин, Л.Г. Подзолко. Исследование фазовых равновесий жидкость-газ в системах $CF_5 - O_2$ и $CF_5 - N_2$ под давлением. Доклады Академии наук СССР, 1979, 246, № 6, 1379-1383.

5. Р.Г. Виноградова, Ф.И. Романов, В.С. Первов, Л.Г. Подзолко. Газовый хроматограф для анализа агрессивных и легкогидролизующихся веществ ХГ 2302. Хим. пром. 1978, № 8, 623-625.

6. В.С. Первов, В.Ф. Суховерхов, Л.Г. Подзолко. Газо-адсорбционный хроматографический анализ агрессивных неорганических фторидов на фторопласте-4. Ж. аналит. химии, 1979, № 10, 2369-2373.

7. Ф.И. Романов, М.С. Осипов, В.С. Первов, Л.Г. Подзолко. Система очистки инертных газов. Научные приборы 1979, № 19, 32-36.

8. В.Ф. Суховерхов, В.Ф. Гаранин, Л.Г. Подзолко. Газохроматографическое исследование пентафторида хлора как растворителя газов. Тезисы докл. IV Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, 1975, г. Душанбе, с. 113.