

УДК 541.123:546.74

РАВНОВЕСИЕ ПАР–ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ –ПРИМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ C_5 – C_8 И ХЛОРАЛКАНОВ $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n = 2-4$)

© 2024 г. Д. М. Зими́на^{1, *}, О. Ю. Трошин^{1, 2}, А. Ю. Созин^{1, 2}

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

²Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых Российской академии наук,
ул. Тropicина, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

*e-mail: daria.m.zimina@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.04.2024 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Методом статического уравнивания фаз определены значения коэффициентов разделения пар–жидкость для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ –примеси пентана (3.8 ± 0.8), гексана (1.3 ± 0.3), гептана (0.6 ± 0.2), дихлорметана (3.5 ± 0.8), трихлорметана (1.5 ± 0.3), тетрахлорметана (3.0 ± 0.7), фторида фосфора(III) (27.7 ± 7.8) и разветвленных алканов (2-метилпентан, 3-метилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3-этилгексан) при 298 К. Экспериментальные данные согласуются с результатами оценки значений коэффициента разделения пар–жидкость на основании теории конформных растворов с использованием параметров потенциала Леннард–Джонса.

Ключевые слова: равновесие пар–жидкость, тетраakis(трифторфосфин) никеля, примесь, хлоралканы

DOI: 10.31857/S0002337X24060165, **EDN:** MQXSLM

ВВЕДЕНИЕ

Для получения чистого никеля в виде компактных образцов и пленок используется тетраakis(трифторфосфин) никеля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [1]. Вследствие летучести и моноизотопности фтора и фосфора это вещество применяют для разделения стабильных изотопов никеля [2], а также при выделении радиоактивного изотопа ^{63}Ni [3], применяемого в компактных бета-вольтаических источниках тока [4]. Исходный $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ может являться источником примесей в образцах никеля, поэтому для получения никеля с высокой химической, а также изотопной чистотой необходима информация о примесном составе исходного вещества.

Тетраakis(трифторфосфин) никеля при обычных условиях представляет собой легколетучую жидкость ($T_b = 344$ К), что позволяет использовать для его очистки дистилляционные методы, однако в литературе информация о фазовом равновесии пар–жидкость в системах $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ –примеси отсутствует. В работе [5] методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный

состав паровой и жидкой фаз коммерческого образца $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, в котором идентифицированы примеси фторида фосфора(III), дихлорметана, бензола, предельных углеводородов, а также примеси $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ и $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$. Однако в [5] отсутствует информация о количественном содержании указанных примесей в паровой и жидкой фазах, которая позволила бы провести оценку коэффициентов разделения пар–жидкость и рационально организовать процесс дистилляционной очистки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

Цель настоящей работы – определение коэффициентов распределения пар–жидкость в системах на основе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ для разработки эффективной методики дистилляционной очистки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, полученный по реакции никеля с фторидом фосфора(III) [6]; содержание примесей нормальных и разветвленных алканов C_5 – C_8 , дихлорметана, трихлорметана, тетрахлорметана в полу-

Таблица 1. Содержание примесей углеводородов C_5-C_8 и хлоралканов $CH_{4-n}Cl_n$ ($n = 2-4$) в образцах $Ni(PF_3)_4$ и значения коэффициента разделения пар–жидкость

Примесь	Содержание примеси в $Ni(PF_3)_4$, мол. %		$\alpha_{\text{эксп}}$
	паровая фаза (y)	жидкая фаза (x)	
<i>n</i> -Пентан	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(6.5 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	3.8 ± 0.8
2-Метилпентан	$(8.6 \pm 1.1) \times 10^{-4}$	$(4.8 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	1.8 ± 0.4
3-Метилпентан	$(1.3 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(7.6 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	1.7 ± 0.3
<i>n</i> -Гексан	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	1.3 ± 0.3
2-Метилгексан	$(2.9 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(6.1 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	0.5 ± 0.1
3-Метилгексан	$(6.9 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	0.5 ± 0.1
3-Этилгексан	$(3.0 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(7.4 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	0.4 ± 0.1
<i>n</i> -Гептан	$(7.5 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	0.6 ± 0.2
CH_2Cl_2	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	3.5 ± 0.8
$CHCl_3$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(8.4 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	1.5 ± 0.3
CCl_4	$(3.9 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	3.0 ± 0.7
PF_3	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	$(9.7 \pm 1.5) \times 10^{-3}$	27.7 ± 7.8

ченных модельных смесях находилось на уровне $n \times 10^{-1} - n \times 10^{-4}$ мол. %.

Коэффициент разделения пар–жидкость определяли методом статического уравнивания фаз [7] при температуре 298 К. Модельную смесь загружали в кварцевую ампулу объемом 50 см³, где она находилась в виде жидкости и пара в равном объемном соотношении, и выдерживали в термостате при температуре 298 К в течение 6 ч.

Качественный и количественный составы примесей в образцах $Ni(PF_3)_4$ определяли методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Agilent 6890/MSD 5973N [5]. Ввод пробы в хромато-масс-спектрометр проводили с использованием вакуумируемой системы дозирования, выполненной из трубок нержавеющей стали марки 12X18H10T и мембранных кранов. Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EH2C6WEZPH-CER5. Для хроматографического разделения компонентов пробы использовали кварцевую капиллярную колонку DB-5MS 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм.

Масс-спектры примесей регистрировали в режиме электронной ионизации. Идентификацию примесей проводили путем сравнения их масс-спектров с данными базы NIST. Количе-

ственное определение примесей пентана, гексана, хлоралканов проводили методом внешнего стандарта с использованием аттестованных образцов сравнения. Для ряда примесей (2-метилпентан, 3-метилпентан, гептан) образцы сравнения отсутствовали; определение концентраций этих веществ проводили с использованием зависимости коэффициентов чувствительности их детектирования от величины полных сечений ионизации [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Опытные значения коэффициента разделения пар–жидкость $\alpha_{\text{эксп}}$ в системах на основе $Ni(PF_3)_4$ с указанными примесями, а также примесями фторида фосфора(III) определяли на основании данных по количественному составу жидкой и паровой фаз проб по формуле [9]

$$\alpha_{\text{эксп}} = y / x, \quad (1)$$

где y и x – концентрации примеси в паровой и жидкой фазах соответственно. Содержание примесей в образцах $Ni(PF_3)_4$ и значения коэффициента разделения пар–жидкость $\alpha_{\text{эксп}}$ при 298 К приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что примеси пентана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, гексана, дихлорметана, трихлорметана, тетрахлорметана и фторида фос-

фора(III) в Ni(PF₃)₄ концентрируются в паровой фазе.

Значение идеального коэффициента разделения пар–жидкость $\alpha_{ид}$ вычисляли на основании данных [10] о температурной зависимости давления паров примесей и Ni(PF₃)₄ по формуле

$$\alpha_{ид} = p_1^0 / p_2^0, \quad (2)$$

где p_1^0 и p_2^0 – давление насыщенных паров примеси и Ni(PF₃)₄ при 298 К соответственно. Результаты расчета $\alpha_{ид}$ приведены в табл. 2. Так как температура опыта выше критической температуры фторида фосфора(III) ($T_c = 271.1$ К), при расчете $\alpha_{ид}$ для него использовали значение, полученное экстраполяцией уравнения Антуана.

Также проводили оценку коэффициента разделения пар–жидкость для систем Ni(PF₃)₄–примеси на основании теории конформных растворов (ТКР) с использованием параметров потенциала Леннард–Джонса ϵ и σ компонентов. Значение коэффициента разделения пар–жидкость для изучаемых систем при $T = 298$ К рассчитывали по формуле

$$\ln \alpha = 1 - \omega_\sigma - \left(\frac{U}{RT} \right) \cdot \omega_\epsilon, \quad (3)$$

где

$$\omega_\epsilon = \left[2 \left(1 - \frac{\epsilon_{21}}{\epsilon_{11}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right)^3 \right], \quad \omega_\sigma = \left[2 \left(\frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right)^3 - 1 \right],$$

$$\frac{U}{RT} = - \frac{8.696614}{T^*} + 3.04195 + 0.78583 \times T^*,$$

$$T^* = \frac{k_B \cdot T}{\epsilon_{11}}.$$

(k_B – постоянная Больцмана.)

Индексы “11” относятся к взаимодействию молекул основы, “21” – к взаимодействию примеси и основы. Значения σ и ϵ/k для ряда веществ взяты из [10]; для некоторых веществ при отсутствии литературных данных рассчитывали с использованием значений температуры кипения по алгоритму из работы [11]. Значения σ_{21} и ϵ_{21} рассчитывали при помощи комбинационных правил Бергло и Лоренца [9]. Значения коэффициента разделения пар–жидкость в системе Ni(PF₃)₄ – примеси, рас-

Таблица 2. Параметры потенциала Леннард–Джонса (ϵ/k_B , σ) и значения коэффициента разделения пар–жидкость для примесей углеводородов и хлоралканов в Ni(PF₃)₄ (для Ni(PF₃)₄ $\epsilon/k = 395.1$ К, $\sigma = 0.71$ нм)

Примесь	ϵ/k_B , К	σ , нм	$\alpha_{экср}$	$\alpha_{ид}$	$\alpha_{ТКР}$
<i>n</i> -Пентан	357.6	5.7	3.8 ± 0.8	4.2	5.0
2-Метилпентан	383.5	6.1	1.8 ± 0.4	1.7	2.1
3-Метилпентан	387.9	6.0	1.7 ± 0.3	1.6	2.0
<i>n</i> -Гексан	392.3	6.1	1.3 ± 0.3	1.2	1.7
2-Метилгексан	417.5	6.4	0.5 ± 0.1	0.5	0.9
3-Метилгексан	417.8	6.3	0.5 ± 0.1	0.5	0.9
3-Этилгексан	450.4	6.6	0.4 ± 0.1	0.2	0.5
<i>n</i> -Гептан	427.3	6.4	0.6 ± 0.2	0.4	0.8
CH ₂ Cl ₂	356.0	4.9	3.5 ± 0.8	3.6	4.1
CHCl ₃	340.2	5.4	1.5 ± 0.3	1.6	4.7
CCl ₄	415.5	5.6	3.0 ± 0.7	0.9	1.7
PF ₃	190.0	4.4	27.7 ± 7.8	470	35.1
CCl ₄	415.5	5.6	3.0 ± 0.7	0.9	1.7
PF ₃	190.0	4.4	27.7 ± 7.8	470	35.1

считанные указанными методами, представлены в табл. 2. Наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений коэффициентов разделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом статического уравнивания фаз определены значения коэффициентов разделения пар–жидкость для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ –примеси пентана (3.8 ± 0.8), гексана (1.3 ± 0.3), гептана (0.6 ± 0.2), дихлорметана (3.5 ± 0.8), трихлорметана (1.5 ± 0.3), тетрахлорметана (3.0 ± 0.7), фторида фосфора(III) ($27.7.3 \pm 7.8$) и разветвленных алканов (2-метилпентан, 3-метилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3-этилгексан) при 298 К. Экспериментальные результаты согласуются с результатами оценки коэффициента разделения пар–жидкость по ТКР с использованием параметров потенциала Леннарда–Джонса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИХВВ РАН, тема FFSR-2022-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uhm Y. R., Choi B. G., Kim J. B., Jeong D.-H., Son K. J.* Study of a Betavoltaic Battery Using Electroplated Nickel-63 on Nickel Foil as a Power Source // *Nucl. Eng. Technol.* 2016. V. 48. № 3. P. 773–777. <https://doi.org/10.1016/j.net.2016.01.010>
2. *Орлов А.А., Ушаков А.А., Совач В.П.* Разделение изотопов никеля в процессе заполнения каскада газовых центрифуг с различным количеством ступеней // *Теор. основы хим. технологии.* 2019. Т. 53. № 2. С. 146–151. <https://doi.org/10.1134/S0040357119020131>
3. *Асадулин Р.С., Галкин Д.Е., Маслов А.Ю., Палиенко А.А., Совач В.П., Тухватуллин В.К., Ушаков А.А.* Способ получения радионуклида никель-63: Патент РФ № 2748573. Оpubл. 27.05.2021. Бюл. № 15.
4. *Харитонов И. Д., Мазгунова В. А., Бабаин В. А. и др.* CVD–технология производства атомных источников на основе ^{63}Ni // *Радиохимия.* 2018. Т. 60. № 2. С. 143–147. <https://doi.org/10.1134/S1066362218020054>
5. *Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Трошин О.Ю., Буланов А.Д.* Идентификация примесей в тетракис(трифторфосфине) никеля с использованием метода хромато–масс–спектрометрии // *Аналитика и контроль.* 2018. Т. 22. № 3. С. 253–258. <https://doi.org/10.15826/analitika.2018.22.3.010>
6. *Прусаков В.Н., Петров Ю.В., Симонов Н.Ф., Хрусталев Б.В.* Способ получения тетракис(трифторфосфин)никеля: Пат. СССР № 3392407/23–26. Оpubл. 15.02.1987. Б.И. № 6.
7. *Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Чернова О.Ю.* Равновесие жидкость–пар в системе $\text{SiCl}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 1-4$) // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 8. С. 888–891. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1808016X>
8. *Крылов В.А., Созин А.Ю., Зорин В.А., Берёзкин В.Г., Крылов А.В.* Хроматомасс–спектрометрическое определение примесей в изотопно–обогащенном силане высокой чистоты // *Масс–спектрометрия.* 2008. Т. 6. № 4. С. 225–233.
9. *Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Сорочкина Т.Г., Колесников А.Н.* Равновесие жидкость–пар в системе GeF_4 –примеси алканов C_1-C_4 // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 7. С. 785–788. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15070179>
10. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Физико–химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета). Справ. изд. 2-е изд., перераб. и доп. СПб: Химия, 1996. 312 с.
11. *Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Уч. пособие для вузов / Под ред. Б. П. Никольского.* 2-е изд.. Л.: Химия, 1987. 880 с.