

УДК 544.344.2:[546.3+546.14]

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ФТОРИД КАЛИЯ–ТРИФТОРИД БРОМА

С.И. Ивлев, В.И. Соболев, В.В. Шагалов, Р.В. Оствальд, И.И. Жерин

Томский политехнический университет
E-mail: ivlev@tpu.ru

Экспериментальными методами проведено исследование фазовых равновесий в системе фторид калия–трифторид брома в области концентраций от 0 до 0,7 мольных долей KF и построена диаграмма состояния, соответствующая этой части системы. Определена зависимость растворимости тетрафторобромата калия в трифториде брома от температуры. Экспериментально установлены состав и температура эвтектики в области фазовой диаграммы с малым содержанием фторида калия. По результатам термогравиметрического анализа разложения $KBrF_4$ построена диаграмма состояния системы $KF-BrF_3$ в области высоких температур.

Ключевые слова:

Тetraфторобромат калия, трифторид брома, фторид калия, диаграмма состояния, термогравиметрический анализ.

Key words:

Potassium tetrafluorobromate, bromine trifluoride, potassium fluoride, phase diagram, thermogravimetric analysis.

Введение

Тetraфторобромат калия является весьма перспективным фторокислителем в различных областях неорганической и органической химии. На возможность образования комплексных соединений трифторида брома с фторидами щелочных металлов указали Шарп и Эмелеус ещё в 1948 г. В реакции трифторида брома с фторидом или хлоридом калия они получили соединение $KBrF_4$ [1]. Полученное соединение многими авторами рассматривалось как прекрасный высокотемпературный фторирующий агент с низким давлением пара над расплавом [2–4]. Несмотря на возрастающий интерес к тетрафторобромату калия многие физико-химические свойства, необходимые для организации эффективной и надёжной технологии его синтеза, остаются недостаточно изученными.

Поскольку в реальных процессах может использоваться не только чистый тетрафторобромат калия, но также его растворы и смеси с трифторидом брома, то информация о строении таких систем представляет не только теоретический, но и практический интерес. Таким образом, целью данной работы является установление фазовых равновесий в системе тетрафторобромат калия–трифторид брома.

Методики эксперимента

Исходные вещества. Для получения модельных систем $KF-BrF_3$ использовался реактив $KF \cdot 2H_2O$ квалификации «хч» [5]. Для удаления воды фторид калия подвергали двухстадийной дегидратации. На этапе предварительной сушки при температуре 220 °С удалили до 98 % воды. Далее остаток измельчали и прокаливали до постоянной массы при температуре 400 °С.

Синтез трифторида брома проводили жидкофазным способом в никелевом реакторе с последующей дистилляционной очисткой продукта по методике [6]. Согласно этой методике бром перегоняли для осушения через цеолит NaA непосредственно в никелевый реактор и барботировали че-

рез жидкий бром элементный фтор, обеспечивая при этом интенсивное охлаждение реактора. По окончании реакции полученный продукт перегоняли в тефлоновый контейнер для хранения и непосредственно перед использованием перегоняли повторно.

Визуально-политермический анализ. Изучение фазовой диаграммы в области составов, близких к 100 % BrF_3 (поле кристаллизации BrF_3), проводили в установке, состоящей из герметичной ампулы из прозрачного фторопласта марки 4МБ, снабжённой термопарой. Измерения осуществляли с помощью подсветки, бинокулярной лупы и автоматического контроллера сFP-2100 (National Instruments, США). Скорость изменения температуры в обоих направлениях составила 0,2 град/мин и контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещённой в никелевую гильзу со стенками толщиной 0,3 мм.

Определение растворимости $KBrF_4$. Для построения линии ликвидуса $KBrF_4$ использовался метод растворимости. Для этого в жидкий BrF_3 добавлялся KF до выпадения заметного количества осадка $KBrF_4$, после чего смесь выдерживалась в термостате при постоянной температуре в течение 2 часов при непрерывном перемешивании. Отбор пробы проводился из средней части насыщенного раствора. Пробу взвешивали, подвергали гидролизу дистиллированной водой и гидролизат анализировали на содержание калия по методике, описанной в работе [7] и заключающейся в осаждении калия в виде его перхлората с последующим прокаливанием осадка на стеклянном фильтре до постоянной массы.

Термогравиметрическое исследование. Для построения фазовой диаграммы в области средних концентраций фторида калия использовались данные термогравиметрического анализа тетрафторобромата калия. Анализ проводился на совмещённом ТГА/ДТА/ДСК анализаторе SDTQ600 (TA Instruments, США) в графитовых тиглях в атмосфере азота. Скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Результаты и обсуждение

Основным результатом проведённого исследования является диаграмма состояния системы $\text{KF}-\text{BrF}_3$, представленная в конце этой статьи на рис. 3. Ниже приведено описание построения конкретных областей фазовой диаграммы на основе полученных экспериментальных данных по исследованию отдельных свойств рассматриваемой системы.

Экспериментальные данные о растворимости BrF_3 (температуры его кристаллизации/растворения) в насыщенном растворе, полученные методом визуально-политермического анализа, который заключается в наблюдении за образцом при постепенном его нагревании либо охлаждении, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Температуры кристаллизации BrF_3 в системе BrF_3-KF

Состав смеси, мол. доли BrF_3	Температура кристаллизации BrF_3 , °C	Температура кристаллизации эвтектики, °C	Состав твёрдой фазы
1,000	8,8	–	BrF_3
0,993	10,2	–	BrF_3
0,983	8,6	6,4	BrF_3
0,975	8,7	5,4	BrF_3
0,942	7,0	6,5	BrF_3
0,910	10,0	6,5	KBrF_4

Часть диаграммы, построенная по данным табл. 1, представляет собой поле кристаллизации BrF_3 . Необходимо отметить, что BrF_3 характеризуется наличием явления переохлаждения, при этом величина переохлаждения не воспроизводилась от опыта к опыту и изменялась от 5 до 30 °C, поэтому достоверными можно считать только данные зависимости массы образца от температуры, полученные в процессе нагревания.

Для построения другой ветви – начального участка линии ликвидуса KBrF_4 от эвтектики – проводилось определение растворимости KBrF_4 в BrF_3 , описание методики которого приведено в экспериментальной части. Полученные данные о растворимости в пересчёте на фторид калия представлены в табл. 2, а также в виде функции температуры фазового перехода от концентрации на рис. 1.

Таблица 2. Растворимость KF в жидком BrF_3 при различных температурах

Температура	Концентрация KF , г $\text{KF}/100$ г раствора	Температура эвтектики, °C
25	4,730 [8]	–
26	4,731	6,5
39	4,734	7,3
46	4,857	8,2
57	5,065	6,4
69	5,392	6,1
70	5,380 [8]	–

Растворимость тетрафторбромата калия в трифториде брома плавно возрастает от 4,7 до 5,4 г

$\text{KF}/100$ г раствора при увеличении температуры от 25 до 70 °C. Определение растворимости этим методом при более высоких температурах осложнено повышенной летучестью трифторида брома.

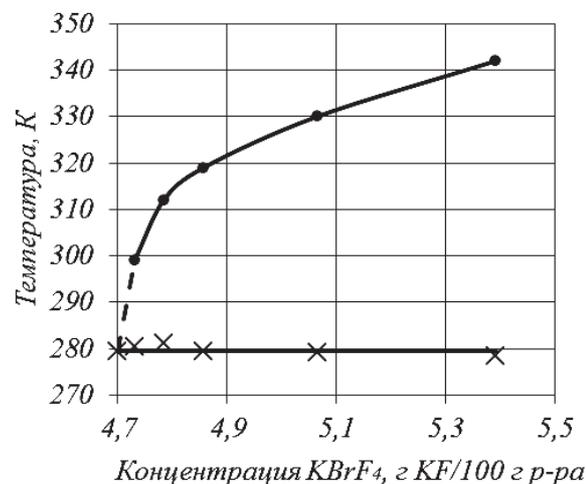


Рис. 1. Растворимость KF в BrF_3 в зависимости от температуры

Температура эвтектики, определенная по кривым плавления/кристаллизации, равна $6,5 \pm 0,3$ °C (рис. 1). Состав эвтектики определен незначительной экстраполяцией линий ликвидуса BrF_3 и KBrF_4 до их взаимного пересечения при температуре эвтектики и содержит $0,085 \pm 0,005$ мол. долей KF .

Инконгруэнтный характер плавления KBrF_4 позволяет использовать результаты его термогравиметрического изучения для построения фрагмента диаграммы состояния в той области составов, в которой происходят превращения KBrF_4 . Достаточным основанием для этого является возможность установления однозначной зависимости между составом и температурой фазового перехода в системе BrF_3-KF . Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализов, использованные для расчёта указанной области фазовой диаграммы, представлены на рис. 2.

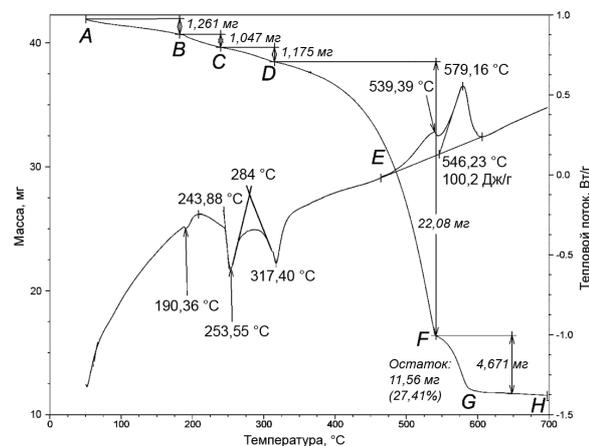


Рис. 2. Дериватограмма разложения KBrF_4 в атмосфере азота

Анализ дериватограммы показал наличие трёх эндотермических и двух экзотермических эффектов. Первый эндотермический эффект с вершиной

190,36 °С соответствует полиморфному превращению бифторида калия $\text{KF} \cdot \text{HF}$ и выражен весьма слабо, что объясняется примесным характером присутствия бифторида калия. Эндотермический эффект с началом при 243,88 °С относится к полиморфному превращению тетрафторобромата калия. Следующий эндотермический эффект характеризует температуру плавления KBrF_4 , равную 284 °С (начало плавления). При дальнейшем повышении температуры происходит интенсивное уменьшение массы навески, что подтверждает инконгруэнтный характер плавления KBrF_4 . Два экзотермических эффекта, пики которых соответствуют температурам 539,39 и 579,16 °С, объясняются частичным фторированием материала тиглей (графит) выделяющимся трифторидом брома и последующей деструкцией фторполимера, образующегося на их поверхности [9].

Вследствие инконгруэнтного характера плавления KBrF_4 при температурах выше определённой точки происходит его разложение на индивидуальные компоненты: KF и BrF_3 . Для трифторида брома эти условия являются надкритическими и поэтому он сразу же покидает пределы открытой системы, которая становится двухкомпонентной, состоящей из твердых KBrF_4 и KF . В результате этого по мере увеличения температуры происходит изменение состава системы (относительное обогащение её фторидом калия), т. е. каждой температуре отвечает конкретный состав системы.

Расчет линии ликвидуса KBrF_4 проводился на участке DE по TG -линии изменения массы образца KBrF_4 (рис. 2) в интервале температур от 284 (плавление KBrF_4) до 460 °С. Такое ограничение температурного диапазона обусловлено неоднозначностью интерпретации процессов, приводящих к изменению массы образца на участке EFG TG -линии, что вызвано одновременным протеканием разложения KBrF_4 и сопровождающими его побочными экзотермическими процессами: взаимодействием выделяющегося трифторида брома с материалом тигля (графит) с последующей термодеструкцией интеркалированных соединений.

По всем результатам обработки экспериментальных данных, приведённым выше, была построена диаграмма состояния системы $\text{KF}-\text{BrF}_3$, представленная на рис. 3.

Вынесенным элементом на диаграмме состояния показано поле кристаллизации BrF_3 (линия AE) и частично — поле кристаллизации KBrF_4 (начало линии EB).

Плавный ход линии ликвидуса KBrF_4 и отсутствие других термических эффектов, кроме кристаллизации BrF_3 и эвтектики, указывают на отсутствие в этой области диаграммы каких-либо соединений.

С учетом результатов, полученных при расчётах по дериватограмме KBrF_4 , можно провести анализ процессов, протекающих при нагревании KBrF_4 ; на диаграмме исходному положению отвечает фигуративная точка F (рис. 3). По мере нагревания об-

разца происходит повышение его температуры по линии FS ; в точке S при 243 °С происходит полиморфное превращение KBrF_4 (I) в кристаллическую модификацию (II) и далее по линии SP происходит уже нагревание данной модификации KBrF_4 . Точка P является перитектической (переходной) и отвечает температуре 284 °С; при этой температуре KBrF_4 становится неустойчивым и начинает распадаться на трифторид брома и кристаллы KF . Далее BrF_3 по мере выделения как самостоятельного компонента покидает систему. Здесь система становится гетерогенной и представляет собой расплав (KBrF_4-KF), содержащий кристаллы KF (поле δ). По мере дальнейшего повышения температуры состав системы изменяется по линии CG , т. е. происходит обогащение её фторидом калия.

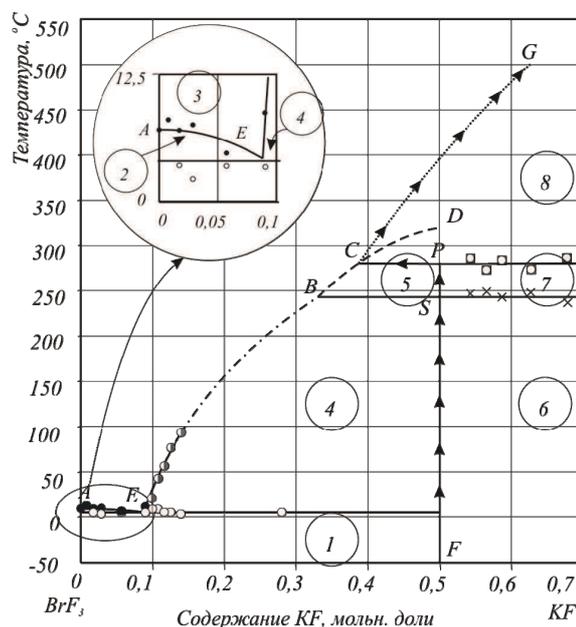


Рис. 3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы $\text{KF}-\text{BrF}_3$. \circ — температура эвтектики $\text{BrF}_3-\text{KBrF}_4$; \bullet — ликвидус BrF_3 ; \bullet — ликвидус KBrF_4 (I); \times — фазовый переход KBrF_4 (I)- KBrF_4 (II); \square — температура перитектики; — — — экспериментальные значения; — — — экстраполяционные значения; - - - - - экстраполяционные значения; - - - - - рассчитанные по TG -кривой значения.
 1 — тв. BrF_3 + тв. KBrF_4 ;
 2 — тв. BrF_3 + расплав ($\text{BrF}_3-\text{KBrF}_4$);
 3 — расплав BrF_3-KF ;
 4 — тв. KBrF_4 (I) + расплав ($\text{BrF}_3-\text{KBrF}_4$);
 5 — тв. KBrF_4 (II) + расплав ($\text{BrF}_3-\text{KBrF}_4$);
 6 — тв. KBrF_4 (I) + тв. KF ;
 7 — тв. KBrF_4 (II) + тв. KF ;
 8 — тв. KF + расплав (BrF_3-KF).

В отличие от систем, плавящихся конгруэнтно, здесь гипотетический максимум, отвечающий температуре плавления этого соединения (фигуративная точка D — точка дистектики), не реализуется и попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса KF , т. е. точка P является скрытым максимумом.

Также необходимо сделать отдельное замечание о возможном строении диаграммы состояния в области температур от 460 °С до температуры пла-

ления KF (858 °C). В этой области составов вполне возможно образование других (низших) фтороброматов калия типа $\text{BrF}_3 \cdot 2\text{KF}$ и/или $\text{BrF}_3 \cdot 3\text{KF}$; к этому предрасполагает существование однозначно установленной формы фтороброматов натрия $\text{BrF}_3 \cdot 2\text{NaF}$ и $\text{BrF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ [10].

Выводы

1. Изучена температурная зависимость кристаллизации/плавления трифторида брома в насыщенных растворах $\text{KF}-\text{BrF}_3$. Установлено, что в области малых концентраций фторида калия существует точка эвтектики с температурой кристаллизации 6,5 °C и составом, которому

соответствует содержание 0,085 мол. долей KF.

2. Экспериментально определена растворимость KBrF_4 в трифториде брома, изменяющаяся от 4,73 до 5,39 г KF/100 г раствора в интервале температур 25...70 °C. Определение растворимости выше этого диапазона осложняется повышенной летучестью трифторида брома.
3. Построена диаграмма состояния системы $\text{KF}-\text{BrF}_3$ в интервале концентраций до 0,7 мол. долей KF. Строение диаграммы в области высоких температур требует дополнительного исследования вследствие возможности образования при таких условиях низших фтороброматов калия состава $\text{BrF}_3 \cdot n\text{KF}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharpe A.G., Emeleus H.J. Chemistry of the Inter-halogen Compounds. P. I. The Reaction of Bromine Trifluoride with Metallic Halides // J. Chem. Soc. – 1948. – P. 2135–2138.
2. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // ЖАХ. – 2001. – Т. 56. – № 2. – С. 118–142.
3. Шагалов В.В., Зюбанова В.И., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Исследование растворения металлического иридия в тетрафторобромате калия // Цветные металлы. – 2010. – Вып. 5. – С. 76–78.
4. Ивлев С.И., Мотовилов П.В. Тетрафторобромат калия: перспективы применения, синтез, аналитическое исследование // Современная техника и технологии: Труды XIV Междунар. научно-практ. конф. – Томск, 2008. – Т. 3. – С. 42–44.
5. ГОСТ 20848–75. Реактивы. Калий фтористый 2-водный. Технические условия // Портал стандартов. Образовательный ресурс. URL: <http://www.gostedu.ru/40883.html> (дата обращения: 04.06.2012).
6. Амелина Г.Н., Гордиенко В.В., Жерин И.И., Калайда Р.В., Усов В.Ф., Водянкин А.Ю., Якимович С.А., Оствальд Р.В. Объёмные свойства IF_5 и BrF_3 . Сообщение 2. Давление насыщенного пара трифторида брома // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 263–273.
7. Суховерхов В.Ф., Таканова Н.Д. Определение фтора, брома, щелочного металла и сурьмы во фторидах брома и их комплексных соединениях // ЖАХ. – 1978. – Т. 33. – Вып. 7. – С. 1365–1369.
8. Sheft I., Hyman H.H., Katz J.J. Solubility of Some Metal Fluorides in Bromine Trifluoride // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75 (21). – P. 5221–5223.
9. Макотченко В.Г., Назаров А.С., Федоров В.Е., Богданов С.Г., Пирогов А.Н., Скрыбин Ю.Н. Образование интеркалированных соединений в системах «графит–фторокислитель» // Современные неорганические фториды: Сборник трудов I Междунар. сибирского семинара ISIF-2003 по современным неорганическим фторидам. – Томск, 2006. – С. 177–180.
10. Sakurai T. Sorption of Gaseous Bromine Trifluoride on Sodium Fluoride // Inorg.Chem. – 1972. – V. 11 (12). – P. 3110–3112.

Поступила 10.09.2012 г.