

sults kinetics of researches of process fluoridation of trioxide molybdenum element fluorine in a range of temperatures 350 – 570 °C. Are determined basic kinetics parameters of process fluoridation of trioxide molybdenum, is deduced kinetic the equation.

УДК. 546.16

## ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА $IF_5$ И $BrF_3$ СООБЩЕНИЕ 1. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ПЕНТАФТОРИДА ИОДА

Г.Н. Амелина, В.В. Гордиенко, И.И. Жерин, Р.В. Калайда,  
В.Ф. Усов, А.Ю. Водянкин, С.А. Якимович, Р.В. Оствальд

*Томский политехнический университет*

В работе представлены результаты экспериментального исследования пара пентафторида иода в интервале температур от 10 до 100 °C, приведены уравнения для описания давления пара и рассчитаны значения некоторых термодинамических величин чистого  $IF_5$ .

Исследование зависимости давления насыщенного пара пентафторида иода от температуры проводили в рамках работы по изучению фазовых равновесий жидкость – твердое и жидкость – пар в системах на основе летучих фторидов.

Основной причиной, побудившей авторов к изучению температурной зависимости давления паров жидкого пентафторида иода, стали весьма немногочисленные и неоднозначные величины некоторых его термодинамических характеристик. Так, например, температура кипения  $IF_5$  по данным разных авторов меняется от  $98 \pm 1,5$  [1] до  $104,5$  °C [2], а величина теплоты плавления колеблется от 2,682 до 3,80 и 4,01 ккал/моль (последняя рассчитана как разница между теплотой сублимации и испарения) [1 – 3]. Данные о критических параметрах  $IF_5$  в литературе отсутствуют. Температурные зависимости давления насыщенного пара в той или иной форме позволяют рассчитать величины некоторых термодинамических параметров веществ, однако для пентафторида иода в литературе приводится крайне мало таких зависимостей. Согласно [1, 4], впервые зависимость давления пара пентафторида иода от температуры изучали Руфф и Брайда. Полученные результаты в области давлений от 30 до 140 мм рт.ст. они описали выражением

$$\lg P = 8,88 - \frac{2205}{T} . \quad (1)$$

Позднее Роджерс с сотрудниками [4] для данных Руффа и Брайды предложили выражение, справедливое, по их мнению, в области давлений от 15 до 70 мм рт.ст.:

$$\lg P = 8,82 - \frac{2205}{T} . \quad (2)$$

Кроме того, Роджерс с сотр. провели самостоятельное исследование зависимости давления пара  $IF_5$  от температуры и представили [4] свои данные в области давлений от 30 до 150 мм рт.ст. в виде уравнения

$$\lg P = 8,6591 - \frac{2159,0}{T} . \quad (3)$$

Численные значения давлений насыщенного пара жидкого пентафторида иода, выраженные в паскалях, приведены в [5] без указания первоисточника. Можно утверждать, что эти данные, пересчитанные из мм рт.ст., получены по уравнению (3), на это указывает хорошее их совпадение со значениями давлений, рассчитанных по уравнению (3) [4] – максимальное отклонение не превышает 0,7% отн.

К сожалению, авторы [1, 4] представили результаты исследований только в виде выражений (1)–(3), не приводя численных значений давлений  $IF_5$ , что не позволяет оценить погрешность описания экспериментальных данных. Анализ величин, полученных по этим уравнениям, показал, что данные разных исследователей существенно отличаются друг от друга. Например, давления, рассчитанные по уравнениям (1) и (3) при температурах 303,15, 313,15 и 323,15 К различаются соответственно на 17,3, 18,6 и 19,8 % отн. Такое расхождение литературных данных явилось причиной проведения дополнительных исследований давления насыщенного пара жидкого пентафторида иода. Кроме того, точные аналитические зависимости «давление – температура» имеют большое значение в термодинамических расчетах, особенно важны они при изучении фазовых равновесий.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований зависимости давления насыщенного пара жидкого пентафторида иода от температуры и их аналитическое описание по наиболее известным [6,7] выражениям, представленным в табл. 1.

Таблица 1

Уравнения	Физический смысл коэффициентов в уравнении	№ уравнения	Примечание
Клаузиуса – Клапейрона $\lg P = A - \frac{B}{T}$	$B = \frac{\Delta H_{исп}}{2,3R}$	(4)	R – универсальная газовая постоянная; $\Delta H_{исп}$ – теплота испарения жидкости; $\Delta H_{исп,0}$ – теплота испарения жидкости, переохлажденной до температуры абсолютного нуля (0 К);
Антуана $\lg P = A - \frac{B}{t+C}$		(5)	
Кирхгофа – Ренкина – Дюпре $\lg P = a - b \lg T - \frac{c}{T}$	$b = -\frac{\Delta C_p}{R}; c = \frac{\Delta H_{исп,0}}{2,303R}$	(6)	$\Delta C_p$ – избыток теплоемкости пара над теплоемкостью жидкости при одинаковой температуре; $\Delta C_{p,0}$ – избыток теплоемкости пара над теплоемкостью переохлажденной жидкости при температуре абсолютного нуля (0 К);
Кирхгофа – Ренкина – Дюпре $\ln P = a - b \ln T - \frac{c}{T}$	$b = -\frac{\Delta C_p}{R}; c = \frac{\Delta H_{исп,0}}{R}$	(7)	
Кирхгофа – Эйкена $\ln P = a - b \ln T + cT - \frac{h}{T}$	$b = -\frac{\Delta C_{p0}}{R}; h = \frac{\Delta H_{исп,0}}{R}$ $c = \frac{b}{2} \cdot \frac{1}{T_c} = -\frac{\Delta C_{p0}}{2R} \cdot \frac{1}{T_c};$	(8)	$T_c$ – критическая температура вещества.

### Экспериментальная часть

Пентафторид иода синтезировали методом жидкофазного фторирования раствора иода в пентафториде иода при температуре 100 °С по методике, приведенной в [8] и усовершенствованной для данной работы. Для синтеза использовали иод квалификации О.С.Ч. 20-4 ТУ 6-09-2545-77. Основной примесью в иоде указанной квалификации может быть лишь адсорбционная влага, очистку от которой проводили возгонкой под вакуумом с последующей десублимацией паров иода непосредственно в реактор синтеза. Фтор синтезировали на исследовательском среднетемператур-

ном электролизере производительностью до 200 г/ч (300 А). Очистку от фтористого водорода проводили пропусканием фтора через колонну с NaF при 100 °С с последующим вымораживанием при температуре –114° С. После очистки содержание фтористого водорода во фторе не превышало 1% об. Основными легколетучими примесями при синтезе IF<sub>5</sub> могут быть фтористый водород и гептафторид иода. Система IF<sub>5</sub> – HF является безазеотропной [1], и вследствие большого различия давления паров (при 20 °С – 19,9 мм рт.ст. у IF<sub>5</sub>, а нормальная температура кипения HF составляет 19,54 °С) фтористый водород легко отделяется при дистилляции. Ещё более летучим является IF<sub>7</sub> – его нормальная температура сублимации составляет 4,5 °С, поэтому он легко удаляется при дистилляции.

К этому следует добавить, что в условиях синтеза IF<sub>5</sub> (100 °С) термодинамическая вероятность образования IF<sub>7</sub> весьма незначительна.

Из труднолетучих примесей следует отметить возможность присутствия оксофторида иода IOF<sub>3</sub>, который может образоваться в результате гидролиза IF<sub>5</sub> влагой воздуха, но IOF<sub>3</sub> является практически нелетучим [1] и поэтому при перегонке остаётся в кубовом остатке. Низшие фториды иода (IF и IF<sub>3</sub>) в условиях синтеза термодинамически нестабильны.

Полученный пентафторид иода подвергали перегонке в токе фтора непосредственно в емкость для исследований. Перегонку проводили в никелевой аппаратуре с полированными внутренними поверхностями. Для исследований отбирали среднюю фракцию, составляющую одну треть от общего количества продукта. С первой фракцией удалялись легколетучие компоненты (HF, IF<sub>7</sub>), в последней оставались труднолетучие компоненты (главным образом, IOF<sub>3</sub>). Идентификацию и содержание IF<sub>5</sub> в продукте проводили методом элементного химического анализа, по температуре плавления и по ИК-спектрам.

Для определения содержания иода в продукте синтеза использовали объемный метод [9], основанный на осадительном аргентометрическом титровании иодид-ионов, но вместо адсорбционного индикатора для фиксирования эквивалентной точки использовали метод прямого дифференциального потенциометрического титрования Г азотнокислым серебром с двумя серебряными электродами [10]. Относительная погрешность определения иода не превышала 0,5 % отн. Содержание фтора определяли потенциометрическим титрованием азотнокислым торием с использованием лантан-фторидного электрода в комплекте с согласующим устройством и потенциометром Р363-2. По результатам анализа содержание иода и фтора в данном продукте составляло 56,92 и 43,05 % масс. соответственно.

Запись ИК-спектров пентафторида иода проводили на спектрофотометре «Перкин-Эльмер» модель 16 РС в газовой кювете из фторостойкого сплава алюминия с длиной оптического пути 12 см и окнами из AgCl, область пропускания которых находится в пределах 0,6÷25 мкм. ИК-спектр синтезированного IF<sub>5</sub> (рис.1, а) отражает полосы поглощения при 640 и 710 см<sup>-1</sup> пентафторида иода и совпадает со спектрами, приведенными в [11] (рис.1, б). В ИК-спектре синтезированного IF<sub>5</sub> не было обнаружено аналитических полос поглощения HF (4141 см<sup>-1</sup>, 4038 см<sup>-1</sup>, 4000 см<sup>-1</sup>, 3920 см<sup>-1</sup>, 3877 см<sup>-1</sup>) и IF<sub>7</sub> (746 см<sup>-1</sup>, 670 см<sup>-1</sup>).

Особое внимание уделялось определению температуры плавления синтезированного IF<sub>5</sub>, поскольку она не только позволяет идентифицировать соединение, но также оказывает значительное влияние на результаты расчетов различных термодинамических величин. Температура плавления синтезированного IF<sub>5</sub>, определенная визуально-политермическим, термическим и дифференциально-термическим мето-

дами анализа, составила  $9,4 \pm 0,2$  °С, что хорошо согласуется с литературными данными [1, 3, 4].

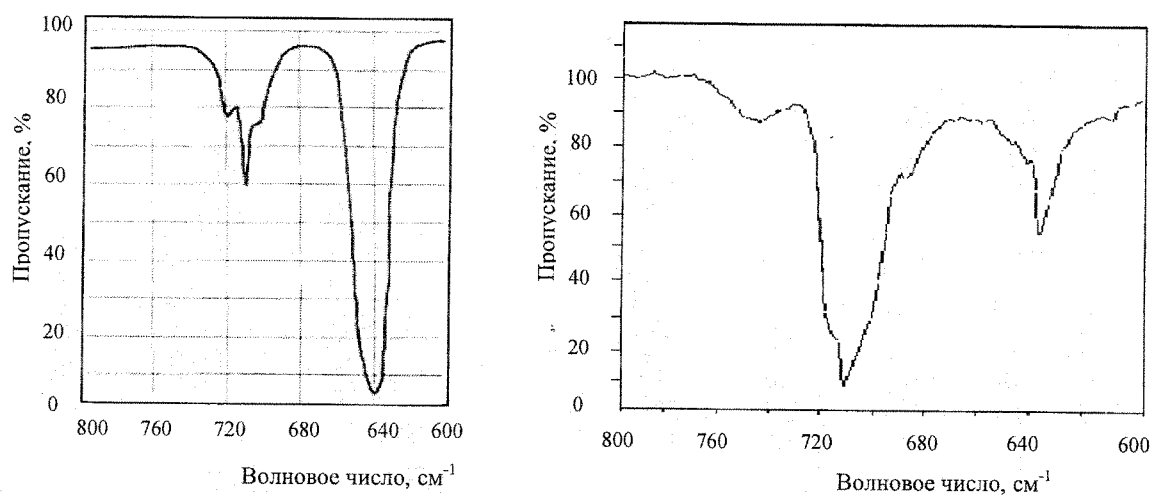


Рис. 1. ИК-спектр пентаиодида

Для изучения температурной зависимости давления пара использовали статический метод. Схема установки приведена на рис. 2. Установка состоит из никелевой емкости 13 объемом 420 мл с исследуемым веществом, оснащенной перемешивающим устройством, карманом 16 с батареей хромель-копелевых термопар 15 и сильфонным вентиляем. Емкость помещена в рубашку, через которую циркулирует вода из термостата СЖМЛ-19/2,5-И1 30. Через вентиль и медный спиральный компенсатор 9 емкость сообщается с системой измерения давления, состоящей из преобразователя давления ДП-5 18 и образцового манометра МО-11202 17, и с калиброванной по объему (295 мл) емкостью 14. Точность измерений для диапазона давлений  $0 \div 10$  мм рт.ст составляла  $\pm 0,1$  мм рт.ст., для давлений более 10 мм рт.ст. –  $\pm 0,3$  мм рт.ст. Для предотвращения частичной конденсации паровой фазы система измерения давления и эвакуирования, а также запорная арматура расположены в воздушном термостате 8, который снабжен нагревательными элементами 19, вентиляторами 20 и регулирующим потенциометром КСП-4 22. Температура в воздушном термостате поддерживается на  $0,5^\circ\text{C}$  выше, чем в термостате 30. Система пробоотбора паровой фазы состоит из емкости 14 и двух пробоотборников 24 и 25. Первый – объемом 35 мл – выполнен из фторопласта-4 и предназначен для отбора конденсированных при температуре жидкого азота проб пара (до 1г), которые далее направляются на гидролиз и потенциметрическое и фотометрическое определение элементов. Второй 25 предназначен для отбора проб для последующего инфракрасного спектрофотометрического определения состава пара и выполнен из никеля.

Вакуумная система включает: 1) систему защиты насоса, 2) систему измерения давления в камере сравнения датчика ДП-5 и форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ. В состав первой системы входят сорбционная колонна 26, заполненная гранулированными сорбентами (фторид натрия, хим. поглотитель известковый (ХПИ) и цеолит типа Na-X), металлопористый фильтр 27 и вымораживающая ловушка 28. Для измерения давления в камере сравнения ДП-5 служат образцовые манометр 7 и вакууметр 17, открытый ртутный манометр 2 и вакууметр термопарный ВТ-2АП 4 в комплекте с лампой ПМТ-4 3. Основными конструкционными материалами являлись никель, нержавеющая сталь и медь, в качестве прокладочного материала служил фторопласт-4. Внутренние поверхности емкостей 13, 14, 25 были предварительно

отполированы механическим и химическими методами [12]. Перед исследованиями все поверхности емкостей, коммуникаций и вентилялей, контактирующие с агрессивной средой, пассивировались фтором в течение суток при постепенном нагревании до 100 °С.

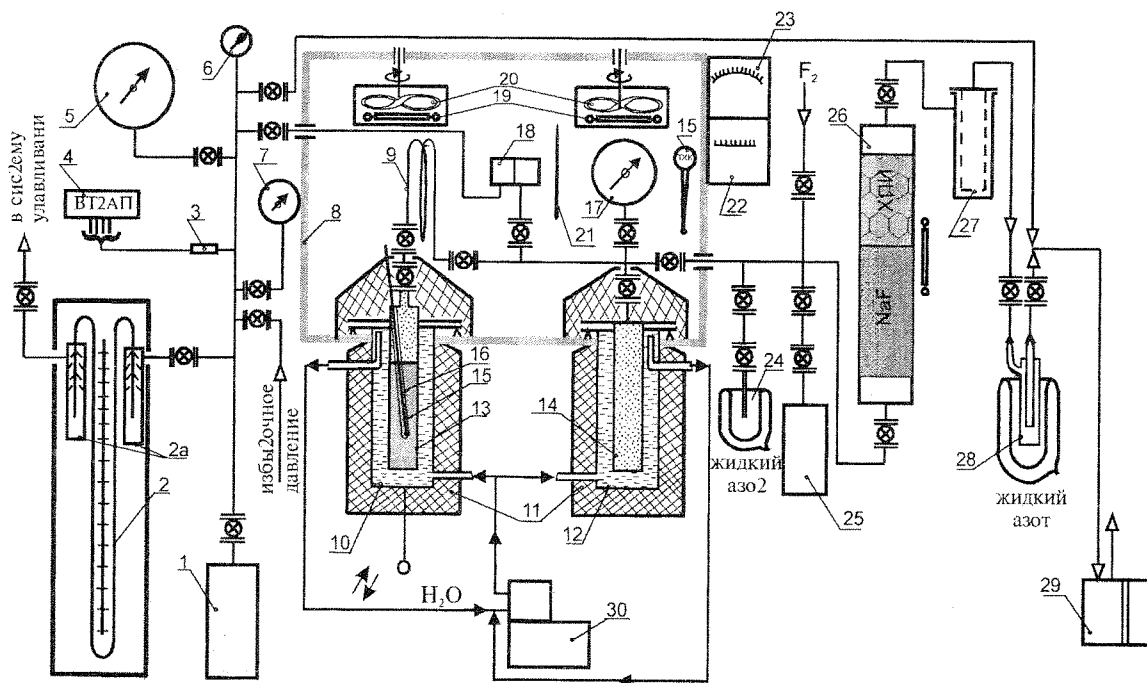


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

1 — калиброванная емкость; 2 — открытый ртутный манометр; 3 — датчик давления ПМТ-4; 4 — вакуумметр термопарный ВТ-2АП; 5 — образцовый вакуумметр В 1227, кл.0,25; 6 — мановакуумметр ОБМВ1-160, кл.1,5; 7 — образцовый манометр МО 11201, кл.0,4; 8 — воздушный термостат; 9 — спиральный компенсатор; 10, 12 — водяная рубашка; 13 — емкость с исследуемой системой; 14 — калиброванная емкость; 15 — хромель-копелевые термопары (термометр); 16 — «карман» для термопар (термометра); 17 — образцовый манометр МО-11202, кл.0,4; 18 — преобразователь давления ДП-5; 19 — нагревательные элементы; 20 — вентиляторы; 21 — ртутный термометр; 22 — регулирующий потенциометр КСП-4; 23 — вторичный прибор к (18); 24 — фторопластовый пробоотборник; 25 — никелевый пробоотборник для ИК; 26 — сорбционная колонна; 27 — металлопористый фильтр; 28 — вымораживающая ловушка; 29 — вакуумный насос; 30 — термостат СЖМЛ-19/2,5-И1.

Методика проведения исследований заключалась в следующем. Емкость 13 с очищенным  $\text{IF}_5$  охлаждали до температуры минус 114 °С и откачивали неконденсирующиеся газы при остаточном давлении  $10^{-2}$  мм рт.ст. в течение получаса. Далее емкость помещали в воздушный термостат, нагретый до 75 °С, подсоединяли к системе измерения давления и пробоотбора пара. Затем для удаления растворенных неконденсирующихся газов емкость нагревали до +70 °С, выдерживали при этой температуре один час для расплавления и выделения растворенных газов в паровое пространство, вновь охлаждали до -114 °С и откачивали в течение часа. По окончании эвакуирования к емкости подсоединяли водяную рубашку 10 и с помощью водяного термостата 30 осуществляли циркуляцию воды с заданной температурой. Погрешность поддержания температуры составляла  $\pm 0,02$  °С. Систему выдерживали при постоянном перемешивании в статических условиях в течение двух-трех часов. О достижении равновесия судили по постоянству давления насыщенного пара в течение

часа. После измерения давления проводили отбор пробы пара в пробоотборники 24, 25. Как показала практика, для обеспечения спокойного испарения пара равновесного состава напуск пара в пробоотборники следует проводить со скоростью не более 1 мм рт.ст./л.с). Напуск пара в емкость для ИК-анализа проводили до давления не более 20 мм рт.ст.; для отбора фиксированного количества пара для потенциометрических определений йода и фтора использовалась калиброванная емкость 14 объемом 250 мл с последующей конденсацией пробы в пробоотборник 24, охлаждаемый жидким азотом. После взвешивания на аналитических весах пробу гидролизуют в 200 мл 5 %-го водного раствора аммиака. Аналогично определения проводились при всех остальных температурах.

### Результаты и их обсуждение

Измерение давления пара при заданных температурах проводили для нескольких образцов пентафторида йода (от 4 до 7), синтезированных и очищенных по описанной выше методике; для каждого образца проводили от 3 до 5 измерений при определенной температуре. Таким образом было сделано не менее 12 определений давления насыщенного пара при каждом значении температуры. Экспериментальные данные, обработанные статистическим методом [13], представлены в табл. 2 (обозначены символом \*), погрешность определения давления не превышала  $\pm 0,3$  мм рт.ст. Здесь же приведены численные значения давлений  $\text{IF}_5$  при различных температурах, взятые из [5] и пересчитанные из паскалей в миллиметры рт.ст., а также значения  $P$ , найденные по уравнениям (1)–(3) [6, 7].

Все приведенные выше литературные зависимости (1) – (3) давления пара жидкого пентафторида йода являются выражениями известного уравнения Клаузиуса – Клапейрона. Согласно [7], уравнения в такой форме достаточно хорошо описывают давление пара в относительно узком интервале температур, далеких от критических, и позволяют рассчитать теплоту испарения ( $\Delta H_{\text{исп}}$ ) веществ без учета ее зависимости от температуры. Из табл. 2 видно, что указанные выражения с различной точностью описывают наши экспериментальные данные. Так, уравнение (2) [4] достаточно хорошо описывает их в интервале температур  $283 \div 333$  К, среднее отклонение составляет 0,98 % отн. При более высоких температурах полученные по этому уравнению значения давлений превышают экспериментальные данные и при 368 К отклонение достигает значения 8,32 % отн. Значения  $P$ , рассчитанные по уравнению (3) [4], удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента во всей исследуемой области температур ( $283 \div 368$  К): среднее отклонение составляет 1,85 % отн., а максимальное не превышает 3,5 % отн., при этом все рассчитанные значения ниже экспериментальных; при повышенных температурах ( $338 \div 368$  К) точность описания улучшается, среднее отклонение рассчитанных значений от экспериментальных данных составляет 0,70 % отн. Что касается уравнения (1) [1], то во всем интервале температур ( $283 \div 368$  К) найденные с его помощью давления  $\text{IF}_5$  значительно превышают полученные нами в работе, среднее отклонение составляет 17,77 % отн.

В таблице 2: \* – авторские данные,  $\Delta P$  – относительное отклонение рассчитанного значения от экспериментальной величины давления при данной температуре, % отн.,  $\overline{\Delta P}$  – среднее относительное отклонение рассчитанных по данному уравнению значений от экспериментальных величин давления.

Аналитические выражения (9) – (13) для описания зависимости давления пара жидкого пентафторида йода от температуры, полученные нами при обработке экспериментальных данных в форме уравнений (4) – (8), а также некоторые термодинамические параметры пентафторида йода, рассчитанные из указанных выражений,

представлены в табл. 3. Поиск коэффициентов в этих выражениях осуществляли с помощью специально разработанной компьютерной программы. Численные значения давлений  $IF_5$ , рассчитанные по уравнениям (9\*) – (13\*), приведены в табл. 2.

Уравнение (9\*), как и упомянутые выше литературные (1) – (3), является выражением Клаузиуса–Клапейрона. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по нему значений давления пара показывает хорошее их совпадение во всем интервале температур (283,15 ÷ 368,15 К), величина среднего отклонения составляет 1,05 % отн. Более высокие значения относительных отклонений (до 3,23 % отн.) наблюдаются при 283,15 ÷ 303,15 К, однако абсолютные отклонения в этом интервале температур не превышают 1,5 градуса. Температура кипения  $IF_5$ , рассчитанная по уравнению (9\*), составляет 373,56 К (100,41 °С), а среднее значение теплоты испарения в интервале 283,15 ÷ 368,15 К – 41,00 кДж/моль (9,80 ккал/моль).

**Зависимости давления пара  $P_5$  от температуры**

Температура		Экспериментальные данные по уравнениям (1) – (3), (9) – (13) значения ( $P_{расч}$ ) давления пара $P_5$ мм рт.ст. Относительное отклонение рассчитанных значений от наших экспериментальных данных, $\Delta P = \frac{P_{расч} - P_{эсп}}{P_{эсп}} \cdot 100, \%$ отн.																		
°С	К	$P_{эсп}$ [9]	$P^*_{эсп.}$	(1) [1]		2 [4]		(3) [4]		(9')		(10')		(11')		(12')		(13')		
				$P_{расч}$	$\Delta P$	$P_{расч}$	$\Delta P$	$P_{расч}$	$\Delta P$	$P_{расч}$	$\Delta P$	$P_{расч}$	$\Delta P$	$P_{расч}$	$\Delta P$	$P_{расч}$	$\Delta P$	$P_{расч}$	$\Delta P$	$P_{расч}$
		0,75		0,81		0,71		0,75		0,79		0,66		0,72		0,72		0,72		0,39
	245,80	1,50		1,64		1,43		1,50		1,58		1,38		1,46		1,46		1,46		0,98
	254,50	3,75		4,18		3,64		3,74		3,92		3,63		3,73		3,73		3,73		3,05
	267,00	7,50		8,48		7,38		7,47		7,78		7,45		7,54		7,54		7,54		6,85
	277,30		10,90	12,38		10,78		10,82		11,23		10,92		10,98		10,99		10,99		4,72
10,00	283,15		14,90	16,89		14,71		14,67		15,19		14,92		14,95		14,95		14,95		4,71
15,00	288,15			17,26		15,03		14,98		15,51		15,24		15,27		15,27		15,27		2,71
	288,50	15,00		22,82		19,87		19,69		20,34		20,15		20,13		20,13		20,13		14,83
20,00	293,15		19,90	22,82		19,87		19,69		20,34		20,15		20,13		20,13		20,13		0,15
25,00	298,15		26,80	30,51		26,57		26,17		26,97		26,90		26,81		26,81		26,81		0,03
30,00	303,15		35,60	40,40		35,19		34,45		34,45		34,45		34,45		34,45		34,45		0,02
	304,60	37,50		43,75		38,10		37,25		38,28		38,45		38,23		38,23		38,23		0,02
35,00	308,15		46,50	53,01		46,17		44,95		46,17		46,47		46,17		46,17		46,17		0,34
40,00	313,15		60,25	68,97		60,07		58,16		59,56		60,18		59,75		59,75		59,75		0,29
	318,10	75,00		88,76		77,31		74,46		76,09		77,04		76,49		76,49		76,49		0,29
45,00	318,15		77,50	88,98		77,50		74,64		76,28		77,23		76,67		76,67		76,67		0,12
50,00	323,15		98,50	113,91		99,21		95,06		96,95		98,26		97,58		97,58		97,58		0,29
55,00	328,15		124,00	144,71		126,04		120,17		122,33		124,00		123,21		123,21		123,21		0,38
	332,90	150,01		180,46		157,18		149,17		151,58		153,55		152,71		152,71		152,71		0,38
60,00	333,15		154,50	182,54		158,99		150,85		153,41		155,27		154,42		154,42		154,42		0,22
65,00	338,15		191,50	228,68		199,17		188,09		190,77		192,99		192,15		192,15		192,15		0,21
70,00	343,15		236,50	284,60		247,88		233,02		235,93		238,19		237,48		237,48		237,48		0,44
75,00	348,15		288,15	351,98		306,57		286,91		290,01		292,02		291,59		291,59		291,59		0,15
80,00	353,15		350,00	432,71		376,87		351,20		354,41		355,74		355,81		355,81		355,81		0,59
	354,70	375,03		460,76		401,31		373,48		376,71		377,71		377,99		377,99		378,03		0,59
85,00	358,15		428,00	528,89		460,64		427,46		430,69		430,73		431,58		431,58		431,62		0,04
90,00	363,15		520,00	642,88		559,92		517,49		520,58		518,51		520,49		520,49		520,54		0,35
95,00	368,15		625,00	777,31		677,01		623,22		626,00		620,72		624,29		624,29		624,35		0,14
	373,10	750,06		933,37		812,94		745,50		747,74		737,88		743,57		743,57		743,65		0,14
				17,77		3,18		1,85		1,05		0,53		0,66		0,66		0,66		0,62
	$\Delta P$																			



Аналитические зависимости давления пара жидкого  $\text{IF}_5$  от температуры

№ уравнения	Уравнение	Температура кипения $T_{\text{кип}}$ , К	Термодинамические параметры $\text{IF}_5$ , рассчитанные по уравнению
(9*)	Клаузиуса – Клапейрона $\lg P = 8,6135 - \frac{2141,5}{T}$	373,56	$\Delta H_{\text{исп}} = 41,00$ кДж/моль (9,80 ккал/моль); $\Delta H_{\text{исп.б}} = 37,23$ кДж/моль (8,885 ккал/моль)
(10*)	Антуана $\lg P = 7,9383 - \frac{1719,8}{t + 239,24}$	373,96	$\Delta H_{\text{исп.б}} = 39,82$ кДж/моль (9,52 ккал/моль);
(11*)	Кирхгофа – Ренкина – Дюпре $\lg P = 14,871 - 2,1151 \cdot \lg T - \frac{2447,54}{T}$	373,85	$\Delta H_{\text{исп.0}} = 46,93$ кДж/моль (11,20 ккал/моль); $\Delta C_p = -4,20$ кал/моль·град; $\Delta H_{\text{исп.б}} = 40,35$ кДж/моль (9,63 ккал/моль).
(12*)	Кирхгофа – Ренкина – Дюпре $\ln P = 34,24186 - 2,1151 \cdot \ln T - \frac{5635,675}{T}$	373,85	$\Delta H_{\text{исп.0}} = 11,20$ ккал/моль; $\Delta C_p = -4,20$ кал/моль·град; $\Delta H_{\text{исп.б}} = 40,35$ кДж/моль (9,63 ккал/моль).
(13*)	Кирхгофа – Эйкена $\ln P = 951,033 - 160,134 \ln T + 0,23836 T - \frac{31733}{T}$	373,45	

Примечание:

$\Delta H_{\text{исп}}$  – среднее значение теплоты испарения жидкости для интервала температур, в котором применяется данная зависимость давления пара;

$\Delta H_{\text{исп.б}}$  – теплота испарения жидкости при нормальной температуре кипения;

$\Delta H_{\text{исп.0}}$  – теплота испарения жидкости, переохлажденной до 0 К;

$\Delta C_p$  – избыток теплоемкости пара над теплоемкостью жидкости при одинаковой температуре.

Теплоту испарения нашли по уравнению (14), полученному сочетанием уравнений Клаузиуса – Клапейрона и Калингерта – Дэвиса [14]:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 0,95RB^* \cdot \left( \frac{T}{T-43} \right)^2, \quad (14)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $B^*$  – константа, определяемая из уравнения [14]:

$$B^* = \frac{\ln(P_2^0 / P_1^0)}{\left( \frac{1}{t_1 + 230} - \frac{1}{t_2 + 230} \right)}. \quad (15)$$

Здесь  $P_1^0$  и  $P_2^0$  – значения давления насыщенного пара, рассчитанные по уравнению Клаузиуса – Клапейрона при соответствующих температурах  $t_1$  и  $t_2$  (в градусах Цельсия). Величина теплоты испарения при нормальной температуре кипения ( $\Delta H_{\text{исп.б}}$ ) составила 37,23 кДж/моль (8,885 ккал/моль).

Уравнение (10\*), представляющее собой выражение Антуана, описывает экспериментально полученную зависимость «температура – давление пара» с более высокой точностью: во всем интервале температур величины отклонений не превышают значение 1,65 % отн., среднее отклонение равно 0,53 % отн. Температура кипения,

рассчитанная по (10\*), составляет 373,96 К (100,81 °С). Теплоту испарения  $IF_5$  определяли по уравнению (16) [15]:

$$\Delta H_{исп} = 2,3026 \cdot BRT^2 / (C + T - 273,15)^2, \quad (16)$$

где  $T$  – температура, К;  $(T - 273,15)$  – температура по шкале Цельсия, °С;  $B$  и  $C$  – константы в уравнении (5) Антуана. При температуре кипения теплота испарения  $IF_5$  ( $\Delta H_{исп.b}$ ) оказалась равной 39,82 кДж/моль (9,52 ккал/моль). Значения  $T_{кип}$  и  $\Delta H_{исп.b}$ , рассчитанные Роджерсом с сотр. [4] из уравнения (3), составляют 373,65 К и 41,40 кДж/моль (9,88 ккал/моль).

Уравнения (11\*) и (12\*) были получены при обработке экспериментальных данных по выражениям (6) и (7), представляющим собой две формы уравнения Кирхгофа – Ренкина – Дюпре [6, 7]. Обе аналитические зависимости хорошо согласуются с экспериментальными значениями давлений  $IF_5$  и во всем исследуемом интервале температур описывают их с одинаковой точностью: среднее отклонение составляет 0,66 % отн. Значения температуры кипения, полученные по уравнениям (11\*) и (12\*), совпадают и составляют 373,85К (100,70 °С). Зависимость «температура – давление пара» в форме уравнений Кирхгофа – Ренкина – Дюпре позволяет рассчитывать теплоту испарения переохлажденной жидкости  $\Delta H_{исп.0}$  при температуре 0,0 К и избыток теплоемкости жидкости над теплоемкостью пара  $\Delta C_p$  [6] (см. табл.1). Значения  $\Delta H_{исп.0}$  и  $\Delta C_p$ , найденные для  $IF_5$  из уравнений (11\*) и (12\*), равны соответственно 46,93 кДж/моль (11,20 ккал/моль) и  $-17,60$  Дж/ моль·град ( $-4,20$  кал/(моль·град)). Согласно [2], величина  $\Delta C_p$  при 298 К, вычисленная как разность между значениями теплоемкости газообразного и жидкого пентафторида иода, равна  $-17,16$  кал/(моль·град). Теплоту испарения  $IF_5$  по зависимостям (11\*) и (12\*) рассчитали, согласно [7], по уравнениям

$$\Delta H_{исп} = \Delta H_{исп.0} - \Delta C_p T = 2,303 R c - bRT \quad (17)$$

для зависимости (6) и

$$\Delta H_{исп} = \Delta H_{исп.0} - \Delta C_p T = R c - bRT \quad (18)$$

для зависимости (7), где  $b$  и  $c$  – коэффициенты в уравнениях (6) и (7).

Значения теплоты испарения при температуре кипения, полученные из этих уравнений, также совпадают и равны 40,35 кДж/моль (9,63 ккал/моль).

Уравнение (13\*), полученное в результате обработки экспериментальных данных о давлении пентафторида иода при 283,15 ÷ 368,15 К по выражению (8) Кирхгофа – Эйкена, с большой точностью описывает их практически во всем указанном интервале температур (отклонения не превышают 0,59 % отн.). Несколько большие значения отклонений в самом начале исследуемой области объясняются малыми величинами давлений  $IF_5$  при низких температурах. Так, при 283,15 К относительное отклонение составляет 4,72% отн., а абсолютное – 0,41 мм рт.ст., что лишь незначительно превышает ошибку экспериментального определения. Температура кипения  $IF_5$ , рассчитанная из уравнения (13\*), составила 373,45 К (100,30 °С).

Изменение теплоты испарения пентафторида иода от температуры, рассчитанное из аналитических зависимостей (9\*) – (12\*) давления пара  $IF_5$ , показано на рис. 3.

Анализ предлагаемых зависимостей давления пентафторида иода от температуры в интервале 283,15 ÷ 268,15 К показал, что все они описывают наши экспериментальные данные с большей точностью, чем известные литературные выражения (1) – (3). Средние значения отклонений рассчитанных и экспериментальных величин составляют от 0,53 % отн. (для уравнения Антуана, выражение (10\*)) до 1,05 % отн. (для уравнения Клаузиуса – Клапейрона, выражение (9\*)). Описательные возможности уравнений (11\*), (12\*) и (13\*) практически одинаковы.

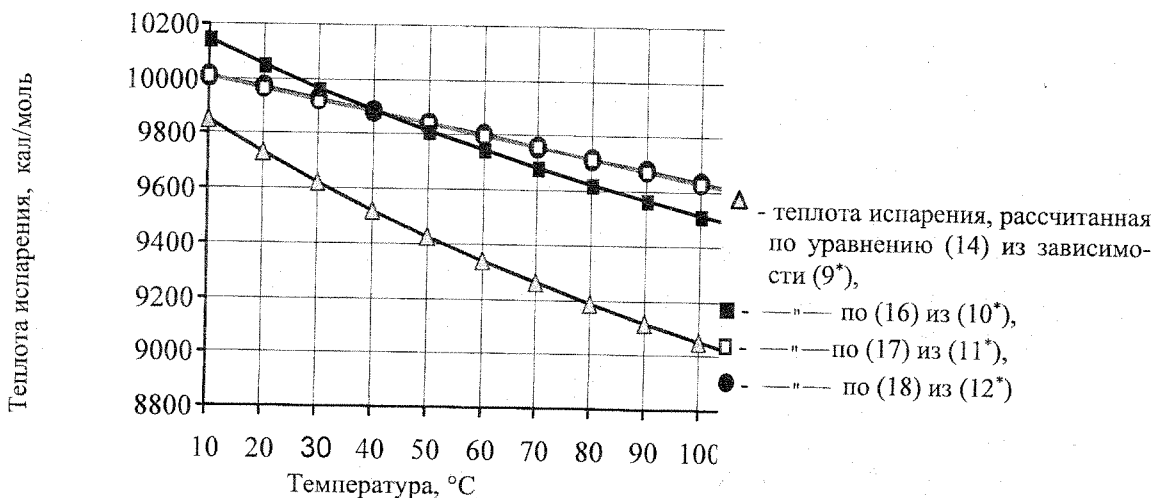


Рис. 3. Изменение теплоты испарения  $\text{IF}_5$

В зависимости от назначения расчетов (получить данные о давлении пара пентафторида иода или определить его термодинамические параметры) следует выбирать одно из предлагаемых выражений. В интервале температур от 293,15 до 268,15 К наиболее близкими к экспериментальным данным являются значения давлений, полученные по уравнению (13\*). При расширении интервала в область более низких температур следует использовать выражение (10\*). Для определения термодинамических параметров  $\text{IF}_5$  целесообразно применить уравнение (11\*) или (12\*), т.к. нетрудоемкий расчет позволяет найти не только теплоту испарения при заданной температуре ( $\Delta H_{\text{исп}}$ ), но также теплоту испарения переохлажденной жидкости ( $\Delta H_{\text{исп},0}$ ) при абсолютном нуле.

#### Литература

1. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф., Шишков Ю.Д. и др. Химия галоидных соединений фтора. – М.: Наука, 1968. 348с.
2. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н.П.Галкина. – М.: Атомиздат, 1976. 400с.
3. Никитин И.В. Фториды и оксифториды галогенов. – М.: Наука, 1989. 118с.
4. Rogers M.T., Speirs J.L., Thompson H.B., Panish M.B. Iodine Pentafluoride, Freezing and boiling Point, Heat of Vaporization and Vapor Pressure – Temperature Relations. // J.Amer.Chem.Soc. 1954. V.76. P. 4843-4844.
5. Физические величины: Справочник / Под.ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. – М.: Энергоиздат, 1991. 1232с.
6. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн.1. / Под ред. Я.И. Герасимова – М.: ИЛ, 1962. 1148с.
7. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн.2. / Под ред. Я.И. Герасимова – М.: ИЛ, 1962. 1148с.
8. Руководство по неограническому синтезу: в 6-ти томах. Т.1. Пер. с нем. / Под.ред Г.Брауэра. – М.:Мир, 1985. 258с.
9. Суховерхов В.Ф. Таканова Н.Д. Определение фтора, брома, щелочного металла и сурьмы во фторидах брома и их комплексных соединениях. // Ж. аналит.химии. 1978. Т.33. № 7. С. 1365-1369.
10. Курин Н.П., Тушин П.П., Жерин И.И. Применение трифторида брома для определения воды во фтористом водороде. / Тез. докл. VIII Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов. – Полевской, 1987.
11. Began G.M. and Fletcher W.N. Колебательные спектры и силовые постоянные валентности квадратно-пирамидальных молекул  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$  и  $\text{ClF}_3$ . // J. Chem. Phys. 1965. V.42. No. 6. P.2236-2242.
12. Справочник химика. Т.5 / Под. ред. Б.П.Никольского и др. – Л.: ГНТИ Химической литературы, 1963. 1008с.
13. Основы аналитической химии. Кн.1. / Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 1999. 352с.

14. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилли О. Равновесие между жидкостью и паром / Под. ред. А.Г.Морачевского. – М.: ИЛ, 1962. 438с.
15. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1982. 240с.

## VOLUMETRIC PROPERTIES OF $IF_5$ AND $BRF_3$ THE MESSAGE 1. PRESSES SATURATED VAPOR OF $IF_5$

G.N. Amelina, V.V. Gordienko, I.I. Zherin,  
R.V. Kalaida, V.F. Usov, A.Yu. Vodnyankin, S.A. Yakimovich, R.V. Ostvald

*Tomsk polytechnic university*

Results of experimental researches of vapor  $IF_5$  at temperature from 10 to 100 °C, equation for pressure vapor description and also someone thermodynamic quantities of clear  $IF_5$ , are calculated are shown in this article.

УДК 546.16

## ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА $IF_5$ И $BRF_3$ СООБЩЕНИЕ 2. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТРИФТОРИДА БРОМА

Г.Н. Амелина, В.В. Гордиенко, И.И. Жерин, Р.В. Калайда,  
В.Ф. Усов, А.Ю. Водянкин, С.А. Якимович, Р.В. Оствальд

*Томский политехнический университет*

В работе проведен анализ литературных данных о температурной зависимости давления насыщенного пара  $BrF_3$ . Приведены методики синтеза и идентификации  $BrF_3$ , описание схемы экспериментальной установки и методики экспериментов, а также результаты измерений давления пара  $BrF_3$  в области температур от 10 до 100 °C и их обсуждение.

В ряду фторидов галогенов трифторид брома является одним из наиболее удобных и универсальных фторирующих окислителей: обладая умеренным давлением паров при нормальных условиях, он может быть использован как в жидком, так и в газообразном состояниях.  $BrF_3$  отличается простотой синтеза и относительной безопасностью хранения. Вместе с тем, он более всех фторидов галогенов склонен к самоионизации и вследствие этого обладает наибольшей координирующей способностью по отношению к фторидам различных элементов. В зависимости от природы последних  $BrF_3$  может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания, т.е. является амфотерным растворителем.

Независимо от способа осуществления процессов фторирования различных материалов с применением  $BrF_3$  все последующие методы разделения образующихся при этом систем в той или иной мере основаны на дистилляционных процессах. Разработка и реализация таких процессов невозможна без данных о фазовых равновесиях в гетерогенных системах твердое – жидкость – пар. Для этого необходимы точные данные о температурных зависимостях давлений насыщенных паров всех летучих компонентов, в том числе и для  $BrF_3$ , поскольку они являются основополагающими для термодинамических расчетов, а также для идентификации веществ.

Имеющиеся в литературе [1, 2] данные о давлении паров трифторида брома (весьма немногочисленные и далеко неоднозначные) представлены уравнениями (1) – (3):