

УДК 541.123:546.74

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.1.4

**РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР В СИСТЕМАХ
Ni(PF₃)₄ – CH₂Cl₂ и Ni(PF₃)₄ – C₅H₁₂**© Д. М. Зимина^{1*}, О. Ю. Трошин^{1,2}, А. Ю. Созин^{1,2}¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
Россия, 603022 г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.²Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН
Россия, 603951 г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, БОКС-75.

*Email: daria.m.zimina@yandex.ru

Методами циркуляционной перегонки и релеевской дистилляции определены коэффициенты разделения жидкость – пар в системах тетраakis(трифторфосфин) никеля – дихлорметан и тетраakis(трифторфосфин) никеля – пентан при 298 К. Для системы тетраakis(трифторфосфин) никеля – дихлорметан значения $\alpha_{цир}$ и $\alpha_{эф}$ составляют 4.9 ± 0.8 и 11.7 соответственно, для системы тетраakis(трифторфосфин) никеля – пентан 4.2 ± 0.4 и 20.3 соответственно. Полученные результаты согласуются с результатами теоретической оценки значений коэффициента разделения пар – жидкость по формуле Рауля.

Ключевые слова: равновесие жидкость – пар, тетраakis(трифторфосфин) никеля, коэффициент разделения, примесь.

Введение

Для получения чистых образцов никеля в виде компактных материалов и пленок в различных областях химии, включая материаловедение, электронику и катализ применяют тетраakis(трифторфосфин) никеля Ni(PF₃)₄. Существенным преимуществом Ni(PF₃)₄ по сравнению с другими прекурсорами является возможность осаждения тонких никелевых пленок методом MCVD с высоким контролем над структурой получаемых материалов [1–2]. Также Ni(PF₃)₄ применяют для разделения изотопов никеля методом ультрацентрифугирования. При разделении изотопов и получении тонких пленок основным источником загрязнения в получаемых образцах являются примеси из исходных прекурсоров [3]. Поэтому глубокая очистка Ni(PF₃)₄ является актуальной задачей для получения высокочистого никеля. Высокая летучесть этого соединения ($T_{кип} = 344$ К) [4] позволяет использовать дистилляционные методы очистки, не требующие сложного оборудования и использования дополнительных химических реагентов.

Для организации эффективного процесса дистилляционной очистки необходима информация о равновесии жидкость – пар в системах Ni(PF₃)₄ – примеси. В литературе описан примесный состав Ni(PF₃)₄ [5], он включает пять основных классов соединений: металлы, трифторид фосфора, углеводороды, галогенуглеводороды и простые газообразные молекулы, однако информация о равновесных коэффициентах разделения жидкость – пар для систем Ni(PF₃)₄ – примеси отсутствует.

Для изучения равновесия жидкость – пар систем Ni(PF₃)₄ – примеси были выбраны две нижекипящие примеси: пентана как неполярной примеси и дихлорметана в качестве полярной примеси. Целью работы являлось определение равновесных коэффициентов разделения жидкость – пар для систем Ni(PF₃)₄ – пентан и Ni(PF₃)₄ – дихлорметан циркуляционным методом и методом релеевской дистилляции.

Экспериментальная часть

Коэффициент разделения жидкость – пар определяли при температуре 298 К методом циркуляционной перегонки и методом релеевской дистилляции. Для проведения опытов использовали две модельные смеси: технический Ni(PF₃)₄ с C₅H₁₂ и CH₂Cl₂, содержащие около 0.2% (масс.) примесного компонента, приготовленные путем добавления небольшого количества указанных веществ-примесей к основе. Соотношение жидкой и паровой фазы в ампуле выдерживали примерно равным составляло 1:1.

Для опытного определения значений коэффициентов разделения пар – жидкость циркуляционным методом модельную смесь загружали в испаритель из молибденового стекла объемом 80 см³ в объемном отношении пара к жидкости около 2. Испаритель закрывали резиновой пробкой с термометром, интенсивное перемешивание обеспечивала магнитная мешалка, охлаждали при помощи водопроводной воды температурой около 283 К. Опыты проводили в течении 180–240 мин., после чего отбирали пробы жидкой фазы из испарителя и приемника остатка для определения их состава [3].

Для определения значений коэффициентов разделения пар – жидкость методом релеевской дистилляции переливали 30 см³ модельной смеси в предварительно вакуумированную термостатированную ампулу с магнитной мешалкой. Далее к установке присоединили вакуумированную ампулу для отбора дистиллята, ее охлаждение проводили жидким азотом. Скорость дистилляции задавали вентилем тонкой регулировки (Hoke Inc,

1325G6YMM), контроль скорости производили по показанию подсоединенного к ампуле с модельной смесью манометра вакуумметра (ВО 11201, класс точности 0.4). После окончания перегонки основную и приемную ампулы взвешивали, отбирали из них небольшое количество жидкой фазы. Опыт повторяли при температуре 298 К во временном интервале 45–300 мин.

Определение состава смесей проводили методом хромато-масс-спектрометрии по методике [5].

Результаты и обсуждение

Значение коэффициента разделения жидкость – пар, определенного методом циркуляционной дистилляции, рассчитывали по уравнению:

$$\alpha_{цир} = y / x, \quad (1)$$

где y и x – концентрация примеси в жидкой фазе дистиллята и кубового остатка соответственно.

Для теоретической оценки и анализа распределения примесей между жидкой и паровой фазами основы рассчитывали идеальный коэффициент разделения по формуле:

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

где p_1^o и p_2^o давление насыщенных паров примеси и вещества-основы $Ni(PF_3)_4$ при 298 К соответственно [6].

Данные для расчетов и значения $\alpha_{цир}$ приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

Результаты циркуляционной перегонки				
Вещество	$T_{кип}$, К [7]	P^o , 298 К, мм.рт.ст. [7]	$\alpha_{ид}$	$\alpha_{цир}$
CH_2Cl_2	310.05	433.11	3.6	4.9 ± 0.8
C_5H_{12}	309.25	510.00	4.2	4.2 ± 0.4

Наблюдается концентрирование вышекипящих примесей в дистилляте, что согласуется с законом Рауля. Величина коэффициентов разделения находится на уровне $n \cdot 101$, что позволяет разделять системы $Ni(PF_3)_4$ – пентан и $Ni(PF_3)_4$ – дихлорметан дистилляционными методами.

Для определения коэффициента разделения методом релеевской дистилляции использовали формулу Релея для систем с нижекипящими примесями:

$$\frac{x}{x_o} = \left(\frac{V}{V_o} \right)^{\alpha-1}, \quad (3)$$

где V_o , x_o – начальные объем исследуемой смеси и концентрация примеси в перегонной колбе, V , x – объем жидкости и концентрация примеси после проведения процесса.

Экспериментальные данные, а также рассчитанные по ним значения $\alpha_{эфф}$ для системы $Ni(PF_3)_4$ – дихлорметан представлены в *табл. 2*.

Таблица 2

Результаты релеевской дистилляции для системы $Ni(PF_3)_4 - CH_2Cl_2$					
Обратная скорость дистилляции, с/см	770	1 400	1 670	5 270	5 800
x_o/x	151.72	1.18	0.11	0.06	$5.9 \cdot 10^{-3}$
V_o/V	1.98	1.81	1.45	1.23	1.51
$\alpha_{эфф}$	7.4	9.1	9.9	11.7	11.6

На *рис. 1* приведена графическая зависимость $\alpha_{эфф}$ от обратной скорости дистилляции.

Значение равновесного коэффициента разделения $\alpha_{равн}$ определяли путем экстраполяции значения $\alpha_{эфф}$, полученных при различных скоростях испарения, к нулевой скорости испарения. Для системы $Ni(PF_3)_4 - CH_2Cl_2$ значение $\alpha_{эфф}$ составило 11.6. Поскольку процесс дистилляции происходит с конечной скоростью, получаемое значение коэффициента разделения жидкость – пар не является, как в случае циркуляционной перегонки, равновесным [3].

Методика проведения релеевской дистилляции для системы $Ni(PF_3)_4 - C_5H_{12}$ была аналогична описанной выше для системы $Ni(PF_3)_4 - CH_2Cl_2$. Экспериментальные данные, а также рассчитанные по ним значения $\alpha_{эфф}$ для системы $Ni(PF_3)_4$ – пентан представлены в *табл. 3*, графическая зависимость $\alpha_{эфф}$ от обратной скорости дистилляции на *рис. 2*.

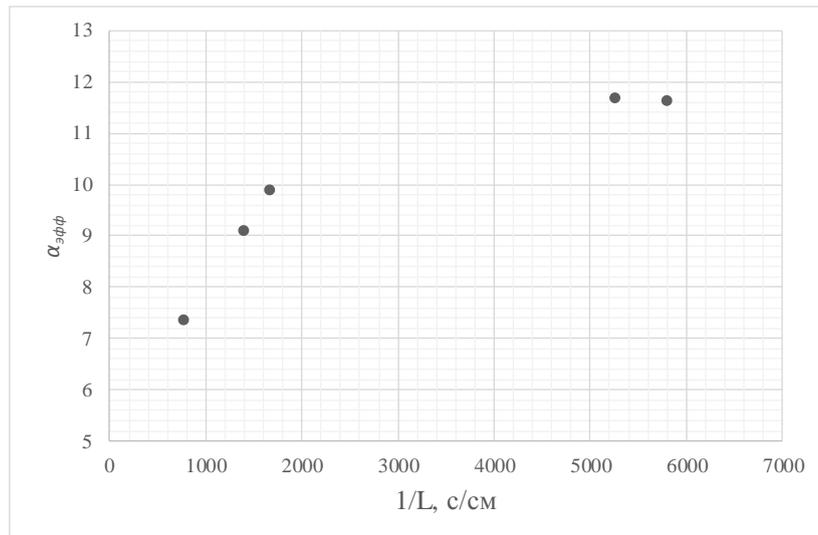


Рис. 1. Зависимость $\alpha_{эфф}$ от обратной скорости дистилляции для системы $Ni(PF_3)_4 - CH_2Cl_2$.

Таблица 3

Результаты релеевой дистилляции для системы $Ni(PF_3)_4 - C_5H_{12}$

Обратная скорость дистилляции, c/cm	3 616	7 609	16 422	20 211
x/x_0	0.005	0.591	0.003	0.003
V/V_0	0.64	0.78	0.74	0.70
$\alpha_{эфф}$	3.1	12.9	20.3	20.4

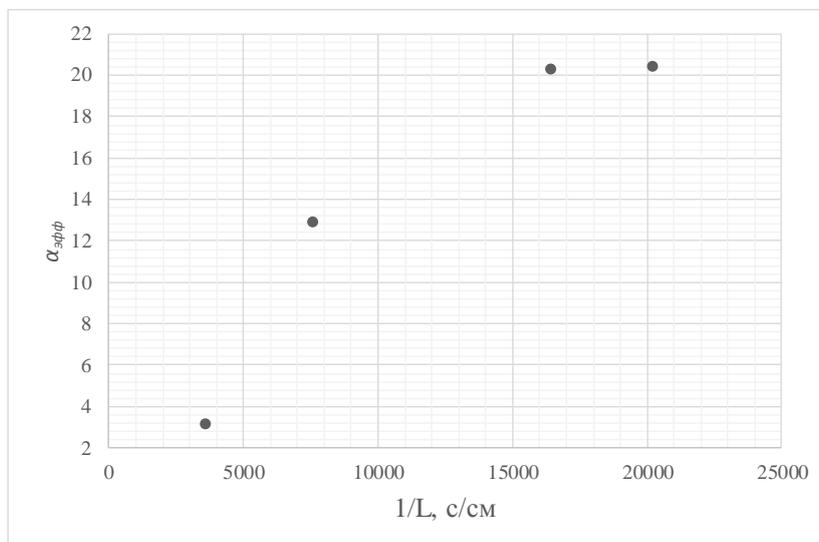


Рис. 2. Зависимость $\alpha_{эфф}$ от обратной скорости дистилляции для системы $Ni(PF_3)_4 - C_5H_{12}$.

Экстраполируя данные к нулевой скорости перегонки, для системы $Ni(PF_3)_4 - CH_2Cl_2$ получили значение $\alpha_{эфф}$, равное 20.3.

Для обоих случаев наблюдается увеличение коэффициента разделения с уменьшением скорости перегонки в связи с приближением коэффициента разделения жидкость – пар к равновесному, что согласуется с теорией динамических методов дистилляции [3]. Наблюдаемое расхождение между расчетным и полученными опытными значениями коэффициента разделения жидкость – пар связано, вероятно, со вкладом сил межмолекулярного притяжения и отталкивания и отклонением систем $Ni(PF_3)_4 - CH_2Cl_2$ и $Ni(PF_3)_4 - C_5H_{12}$ от идеальных, а также вероятным наличием концентрационных градиентов во время проведения процесса [3], при этом для каждого метода наблюдается одинаковый характер распределения примеси между жидкой и паровой фазой.

Заключение

Методами циркуляционной перегонки и релейской дистилляции экспериментально определены коэффициенты разделения пар – жидкость в системах $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4 - \text{C}_5\text{H}_{12}$ при 298 К; для системы $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ значения $\alpha_{\text{цир}}$ и $\alpha_{\text{эфф}}$ составляют 4.9 ± 0.8 и 11.6 соответственно. В системе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4 - \text{C}_5\text{H}_{12}$ значение коэффициента разделения пар – жидкость, определенное циркуляционным методом, составляет 4.2 ± 0.4 , а динамическим – 20.3 . Опытные результаты согласуются с результатами теоретической оценки значений коэффициента разделения пар – жидкость по закону Рауля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Uhm Y. R., Choi B. G., Kim J. B. et al. Study of a Betavoltaic Battery Using Electroplated Nickel-63 on Nickel Foil as a Power Source // Nucl. Eng. and Technol. 2016. V. 48. No. 3. P. 773–777. DOI: 10.1016/j.net.2016.01.010.
2. Хорсанов Г. Л., Иванов А. П., Блохин А. И., Демин Н. А. Высоконикелевые стали, обедненные изотопом никель-58, для оболочек ТВЭЛов быстрых реакторов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2006. №2(67). С. 229–232.
3. Девярых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Глубокая очистка веществ. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1974. 160 с.
4. Almenningen A. An Electron Diffraction Investigation of Nickel Tetrakis-trifluorophosphine, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ in the Vapour Phase // Acta chem. scand. 1970. V. 24. P. 1579–1584. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.24–1579.
5. Созин А. Ю., Чернова О. Ю., Сорочкина Т. Г. и др. Идентификация примесей в тетраakis(трифторфосфине) никеля с использованием метода хромато-масс-спектрометрии // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. №3. С. 253–258. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.3.010.
6. Морачевский А. Г., Фирсова, Е. Г. Физическая химия. Гетерогенные системы: учебное пособие. 2-е изд., стер. СПб.: изд-во «Лань», 2015. 192 с.
7. 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.

Поступила в редакцию 30.09.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.1.4

**LIQUID – VAPOR EQUILIBRIUM IN SYSTEMS
NI(PF₃)₄ – CH₂CL₂ AND NI(PF₃)₄ – C₅H₁₂**© **D. M. Zimina^{1*}, O. Yu. Troshin^{1,2}, A. Yu. Sozin^{1,2}**¹*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
23 Gagarin st., 603022 Nizhny Novgorod, Russia.**Institute of Chemistry of High-Purity Substances
BOX-75, 49 Tropinin st., 603951 Nizhny Novgorod, Russia.***Email: daria.m.zimina@yandex.ru*

Using the methods of circulation distillation and Rayleigh distillation, the liquid-vapor separation coefficients in the systems tetrakis(trifluorophosphine) nickel – dichloromethane and tetrakis(trifluorophosphine) nickel – pentane at 298 K were determined. For the tetrakis(trifluorophosphine) nickel – dichloromethane system the values α_{cir} and α_{eff} are 4.9 ± 0.8 and 11.7, accordingly, for the tetrakis(trifluorophosphine) nickel – pentane system the values are 4.2 ± 0.4 and 20.3, accordingly. The results obtained are consistent with the results of a theoretical assessment of the values α_{cir} and α_{eff} of the vapor-liquid separation coefficient according to Raoult's law.

Keywords: liquid-vapor equilibrium, nickel tetrakis(trifluorophosphine), separation coefficient, impurity.

*Received 30.09.2024.***Об авторах/About the authors****ЗИМИНА Дарья Михайловна**

Национальный исследовательский
нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского, Россия.
Аспирант химического факультета.
Email: daria.m.zimina@yandex.ru

ZIMINA Darya Mihailovna

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia.
Postgraduate student of the Faculty of Chemistry.
Email: daria.m.zimina@yandex.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-1997-8724>

ТРОШИН Олег Юрьевич

Институт химии высокочистых веществ
им. Г. Г. Девярых, РАН, Россия.
Старший научный сотрудник лаборатории ВОЧ,
канд. хим. наук.
Email: troshin@ihps-nnov.ru

TROSHIN Oleg Yurievich

Institute of Chemistry of High-Purity Substances
n. a. G. G. Devyatykh, RAS, Russia.
Senior researcher of the Laboratory of Substances
of Special Purity, PhD in Chemistry.
Email: troshin@ihps-nnov.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6996-1561>
Scopus ID: 6604067705

СОЗИН Андрей Юрьевич

Институт химии высокочистых веществ
им. Г. Г. Девярых, РАН, Россия.
Заведующий лабораторией аналитической химии
высокочистых веществ, доктор хим. наук.
Email: sozin@ihps-nnov.ru

SOZIN Andrey Yurievich

Institute of Chemistry of High-Purity Substances
n. a. G. G. Devyatykh, RAS, Russia.
Head of the Laboratory of Analytical Chemistry
of High-Purity Substances, Dr. of Chemical Sciences.
Email: sozin@ihps-nnov.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0237-6998>