

Oznaczanie stopnia czystości POCl_3 i SbCl_3 metodami kriometrycznymi

Jedną z nielicznych metod analitycznych, pozwalającą wyrazić stopień czystości próbki przez podanie zawartości substancji podstawowej, jest metoda kriometryczna. W metodzie tej oznacza się ilość cząsteczek innych niż cząsteczki substancji podstawowej. Umożliwia to oznaczenie zanieczyszczeń trudnych do zanalizowania innymi metodami, np. ilość niezidentyfikowanych produktów rozkładu w próbce, ilość trójchlorku fosforu w tlenochlorku fosforu lub pięciochlorku antymonu w trójchlorku antymonu. W zależności od rodzaju metody pomiarowej i stopnia złożoności aparatury uzyskuje się rezultaty bardzo dokładne, tzn. 0,001% molowych zanieczyszczeń, co odpowiada czystości 99,999% czyli 5N, lub też tylko ocenę jakościową. Niniejszy artykuł przedstawia krótki zarys teorii kriometrii oraz wyniki uzyskane przy zastosowaniu najprostszej metody dynamicznej.

1. PODSTAWY TEORETYCZNE

Ogólnie znany tzw. "wzór kriometryczny" pozwala obliczyć ilość zanieczyszczeń w ułamkach molowych X_z w badanej próbce, znając temperaturę krzepnięcia substancji absolutnie czystej T_o , temperaturę krzepnięcia próbki badanej T_p i stałą kriometryczną A .

$$X_z = A (T_o - T_p) \quad (1)$$

Stosowanie w pomiarach T_o , branej z tablic, ogranicza znacznie dokładność, ponieważ błędy związane z wyznaczeniem T_p inną metodą i innym termometrem, niż było wyznaczone T_o , są rzędu $0,2^\circ\text{K}$ nawet dla dobrych pomiarów, co przy stałej A rzędu 0,05 daje dokładność określenia ilości zanieczyszczeń rzędu 1% molowego.

Teoria kriometrii [1] pokazuje jak można z pomiarów kriometrycznych wykonanych na próbce zanieczyszczonej wyznaczyć T_o , wielkość konieczną dla zastosowania wzoru (1). Stałą kriometryczną A równość $\Delta H^\circ / RT_o^2 / \Delta H^\circ$ - entalpia

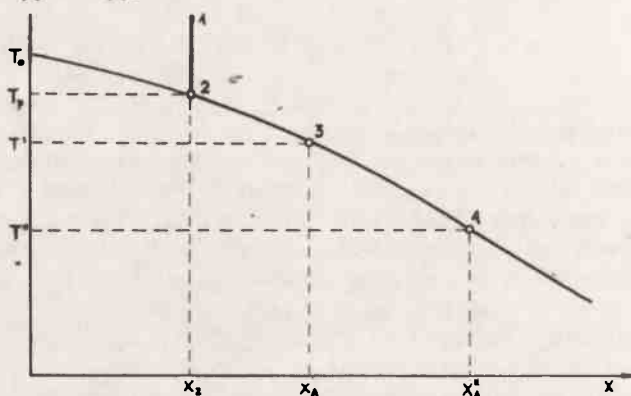
topnienia, R - stała gazowa/ można znaleźć w tablicach lub otrzymać z danych doświadczalnych gdy stosujemy kalorymetryczną metodę pomiaru; istnieją też metody oszacowania entropii topnienia $\frac{\Delta H^0}{T_0}$ z parametrów cząsteczki [2].

Teoria kriometrii opiera się na dwu założeniach:

a/ zanieczyszczenia tworzą z substancją podstawową układ eutektyczny, albo równoważne z nim: w trakcie krzepnięcia próbki zanieczyszczenia pozostają w fazie ciekłej;

b/ zanieczyszczenia z substancją podstawową tworzą roztwory idealne, albo równoważne temu: współczynniki aktywności są równe jedności.

Na rysunku 1 przedstawiono zachowanie się próbki, która spełnia założenia a i b. Próbka substancji o ilości zanieczyszczeń wyrażonej ułamkiem molowym X_z stygnie wzdłuż linii 1, 2. W punkcie 2 próbka krzepnie i zaczynają pojawiać się pierwsze kryształy substancji podstawowej /założenie a/. Punkty 3 i 4 odpowiadają różnym stopniom skrzepnięcia próbki R/R - masa ciała stałego w próbce podzielona przez masę całkowitą próbki/; stężenie zanieczyszczeń w fazie ciekłej wzrasta odpowiednio od X_A do X'_A .



Rys. 1. Ilustracja stygnięcia próbki zawierającej X_z zanieczyszczeń

Krzywa $T_0-2-3-4$ jest to teoretycznie krzywa krzepnięcia /jedna gałąź typowego diagramu ciecz-ciało stałe z punktem eutektycznym/; opisuje ją równanie Schredera - Van Loara

$$-\ln(1 - X_A) = (T_0 - T) A \quad (2)$$

gdzie: T - temperatura krzepnięcia próbki, gdy stężenie zanieczyszczeń w fazie ciekłej wynosi X_A .

Stopień skrzepnięcia R , stężenie zanieczyszczeń w całej próbce X_z i stężenie zanieczyszczeń w fazie ciekłej X_A - są związane zależnością.

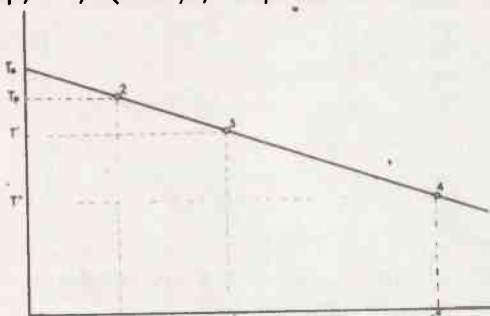
$$X_A = X_z \frac{1}{1-R} \quad (3)$$

Po rozwinięciu wyrażenia $-\ln(1 - X_A)$ w szereg /ograniczamy się tylko do pierwszego wyrazu/ i podstawieniu na X_A wyrażenia (3) otrzymujemy

$$T = T_0 - \frac{X_z}{A} \cdot \frac{1}{1-R}$$

Zmierzone doświadczalnie T i R można przedstawić jako linię prostą, gdy jako odciętą obierzemy wielkość $1/(1-R)$ a rzędną będzie T .

Na rysunku 2 przedstawiono linię kriometryczną próbki, której zachowanie się podczas krzepnięcia pokazano na rys. 1. Temperaturę krzepnięcia substancji absolutnie czystej i temperaturę krzepnięcia badanej próbki wyznaczają wartości rzędnej dla wartości odciętej $1/(1-R)$ / odpowiednio 0 i 1.



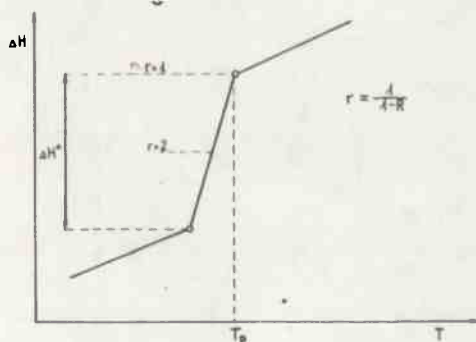
Rys. 2. Linia kriometryczna próbki z rys. 1

2. PRZEGLĄD METOD POMIAROWYCH

W metodzie statycznej kalorymetrycznej mierzy się przyrost entalpii próbki H w funkcji temperatury T /rys. 3/. Z tych danych możemy wyznaczyć zależność

$T = f\left(\frac{1}{1-R}\right)$ oraz $A = \frac{\Delta H^0}{RT_0^2}$ i obliczyć według wyżej podanej metody:

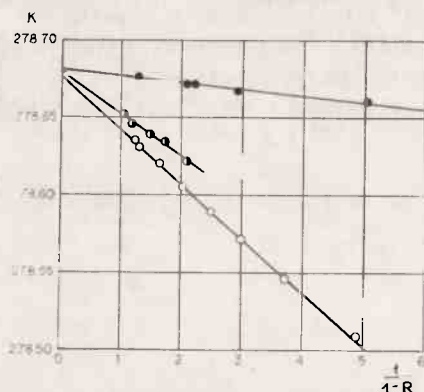
X_z i T_0 .



Rys. 3. Przyrost entalpii ΔH w funkcji temperatury wyznaczony w kalometryrze

Kriometryczna metoda statyczna z zastosowaniem kalorymetru adiabatyicznego jest najdokładniejszą metodą określania stopnia czystości. Można uzyskać czułość 0,001% molowego zanieczyszczeń co odpowiada zawartości 99,9999% substancji podstawowej. Można ją stosować dla substancji topiących się w granicach 80÷700 K. Wadą jej jest duży koszt aparatury i długotrwały pomiar /kilkadziesiąt

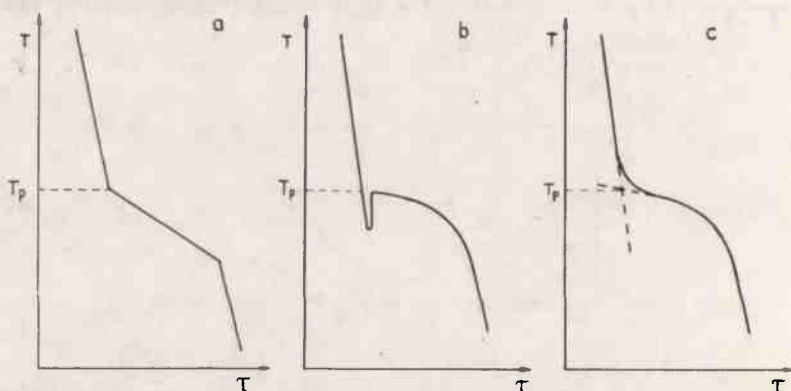
siąg godzin w przypadku substancji wolnokryształujących/. Na rysunku 4 przedstawiono linie kriometryczne dla trzech próbek benzenu o różnej czystości. Pomiaru wykonano w NBS [3] w kalorymtrze izotermicznym. Istnieją też inne wersje metody statycznej: dylatometryczna [4], dielektryczna [5].



Rys. 4. Linie kriometryczne trzech próbek benzenu o różnym stopniu czystości wg pomiarów NBS

W metodzie dynamicznej mierzy się zależność pomiędzy temperaturą próbki a czasem stygnięcia /rys. 5/. Pewne modyfikacje tej metody są szeroko stosowane do otrzymywania diagramów fazowych ciec-z ciała stałe. Przy obliczaniu wielkości koniecznych do wyznaczenia stopnia czystości zakłada się, że stopień skrzepnięcia jest proporcjonalny do czasu krzepnięcia i entalpii topnienia.

Metody obliczeń przedstawiono w [6] wg [7].



Rys. 5. Typy krzywych chłodzenia: (a) idealny, (b) rzeczywisty z przechłodzeniem, (c) rzeczywisty bez przechłodzenia

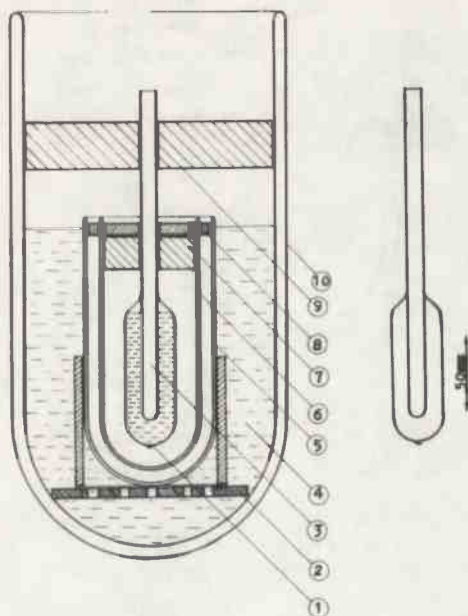
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Doświadczenia jednego z autorów /W.M.Rečko/ wskazywały, że metoda dynamiczna nie daje całkowicie jednoznacznych wyników ilościowych. Jest to związane z oczywistym brakiem równowagi termodynamicznej ciec-z ciała stałe i istnieniem gradientów temperatury w próbce. Obszerna analiza tych zjawisk jest zawarta

w opracowaniu Bylickiego [8]. Stwierdzono natomiast, że przy zastosowaniu nawet najprostszej aparatury można uzyskać ocenę skuteczności metody oczyszczania od np. produktów rozkładu. Jako przykłady zastosowań podano podział na frakcje destylatu tlenochlorku fosforu oraz określenie najmniejszej krotności "krystalizacji z masy" trójchlorku antymonu.

Destylację tlenochlorku fosforu przeprowadzono wg technologii otrzymywania POCl_3 sp. cz., opracowanej w ONPMP. Z przedgonu wybrano do pomiarów pierwsze 60 cm^3 i ostatnie 60 cm^3 , oznaczając je odpowiednio jako przedgon 1 i przedgon 2. Podobnie wybrane próbki z frakcji właściwej; frakcja właściwa 1 została wybrana po przedestyłowaniu 1/3 frakcji właściwej, frakcja właściwa 2 po przedestyłowaniu 2/3. Wykonano również pomiary na surowym tlenochlorku fosforu oraz tlenochlorku fosforu firmy zachodniej, o czystości wg atestu, oznaczonej POCl_3 -74,99,99%.

Próbka w naczyniu była termostatowana do temperatury 355 K, a następnie przenoszona do termostatu kriometru, /rys. 6/ w którym utrzymywano temperaturę 190 K. Temperatury te leżą o 80 K poniżej i powyżej temperatury krzepnięcia tlenochlorku fosforu, która jak podaje literatura wynosi ok. 275 K /dane nie są zgodne/. W termostacie kriometrycznym czas chłodzenia próbki wynosił 0,6 h. Temperaturę



Rys. 6. Schemat termostatu kriometrycznego stosowanego w badaniach tlenochlorku fosforu:

1 - ampułka z próbką POCl_3 , 2 - podstawa podtrzymująca osłony ampułki, 3 - gniazdo termistora, 4 - mieszanina chłodząca /stały CO_2 + aceton/, 5, 6 - osłony ampułki, 7, 8, 9 - izolacyjne pokrywy styropianowe, 10 - naczynie Dewara.

Uwaga: schemat termostatu wykonano bez zachowania skali; skala rzeczywista podana obok rysunku ampułki

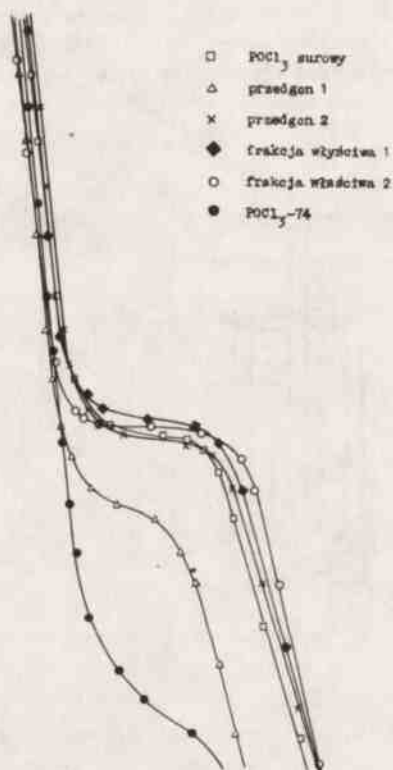
mierzono termistorem Philips R25 4 K Ω , opór termistora mierzono mostkiem MWH-91 zasilanym stabilizowanym źródłem prądu z zasilacza 204 ZRK. Cechowanie termistora przeprowadzono przez porównanie w kilku temperaturach jego oporu

ze wskazaniami atęstowanego termometru rtęciowego o dokładności wskazań 0.02 K. Termistor i termometr były zanurzone w próbówce średnicy 25 mm, którą z kolei umieszczano w termostacie. Dla obliczeń temperatury wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów stałe A i B termistora ze wzoru:

$$R = A \exp \left(\frac{B}{T} \right)$$

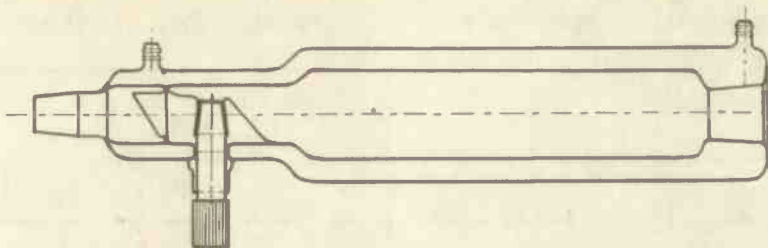
Stabilność wskazań termistora wynosiła $\pm 0,1$ K.

Krzywe stygnięcia POCl_3 , przedstawiono na rys. 7, należą do stosunkowo rzadkiego typu krzywych bez odcinka przechłodzenia. Ten typ krzywych chłodzenia mają substancje o silnych oddziaływaniach między cząsteczkowych i dużej lepkości w pobliżu punktu krzepnięcia. Wyznaczona graficznie z takich krzywych temperatura topnienia jest z reguły niższa niż rzeczywista i dla uzyskania poprawnych wyników należy stosować specjalne zabiegi

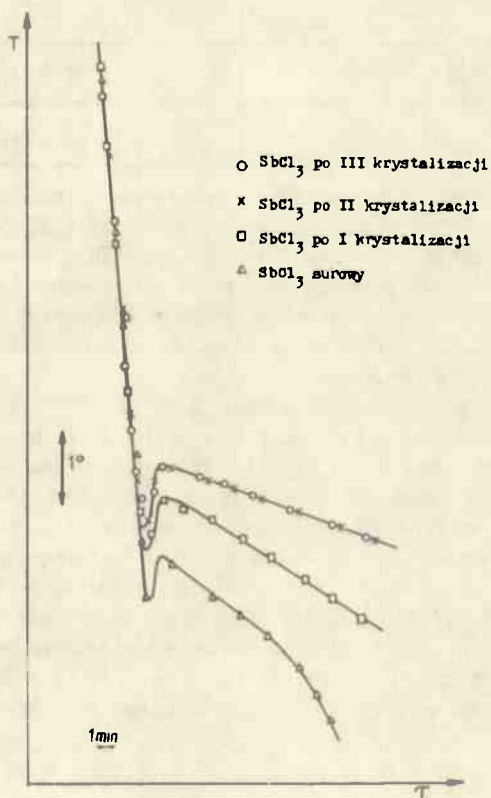


Rys. 7. Krzywe stygnięcia tlenochlorku fosforu

Wyznaczone graficznie z krzywych stygnięcia temperatury krzepnięcia próbek podano w tabl. 1.



Rys. 8. Termostatowane naczynie do krystalizacji trójkloru antymonu



Rys. 9. Krzywe stygnięcia trójkloru antymonu

Temperatury krzepnięcia POCl_3 wyznaczone graficznie z krzywych stygnięcia

Próbka tlenochlorku fosforu	Temperatura krzepnięcia K
surowy	273,0
przedgon 1	270,8
przedgon 2	272,9
frakcja właściwa 1	273,4
frakcja właściwa 2	273,2
POCl_3 - 74	264,5

Miarą stopnia czystości jest temperatura topnienia. Z tablicy wynika, że zanieczyszczenia są zgromadzone w przedgonie 1 i przedgonie 2. Mała różnica w przebiegu krzywych chłodzenia przedgonu 2 i surowego POCl_3 wskazuje na to, że zanieczyszczeniami są głównie produkty rozkładu: chlorowódz, wolny chlor i niższe wrzący trójchlorek fosforu. Krzywa chłodzenia dla POCl_3 -74 wskazuje na znaczne ilości produktów rozkładu i można stwierdzić, że czas przechowywania tej próbki /ok. 1,5 roku/ był zbyt długi.

Krystalizację trójchlorku antymonu o zawartości ok. 1-2% SbCl_5 wykonano topiąc całkowicie próbkę o masie ok. 0,5 kg w termostатовanym naczyniu /rys. 8/, a następnie schładzając tak, aby ok. 1/3 próbki pozostała w stanie ciekłym. Ciekły trójchlorek antymonu usuwano. Krystalizację powtórzono trzykrotnie. Krzywe stygnięcia mierzono /w naczyniu identycznym jak na rys. 8 lecz o pojemności 50 cm³/ od temperatury początkowej 365 K, a ftermostatem chłodzącym było otoczenie o temperaturze ok. 300 K. Temperaturę względną mierzono termometrem Roberteau o skali 13 K i dokładności odczytu 0,025 K. Krzywe chłodzenia przedstawione na rys. 9 są klasycznymi krzywymi z odcinkiem przechłodzenia. Krzywe chłodzenia po II i po III krystalizacji nie różnią się od siebie, co świadczy o tym, że oczyszczając trójchlorek antymonu wystarczy dokonać dwu krystalizacji.

WNIOSKI

Z przedstawionych danych doświadczalnych wynika, że uproszczona metoda dynamiczna pozwala skutecznie ocenić względny stopień czystości próbek lub skuteczność metody oczyszczania. Pozwala ona ponadto na wykrycie zanieczyszczeń o składzie chemicznym jednakowym lub podobnym do składu substancji podstawowej oraz zanieczyszczeń gazowych. Jest to również doskonała metoda badania czasu trwałości. Należy jednak zaznaczyć, że przedstawiona wyżej metoda nie daje możliwości oceny zanieczyszczeń śladowych i powinna być stosowana jako uzupełnienie chemicznych i spektralnych metod oznaczania zanieczyszczeń.

Przykłady krzywych chłodzenia tlenochlorku fosforu i trójchlorku antymonu wskażą, że istotnym czynnikiem wpływającym na dokładność i łatwość oznaczeń kriometrycznych jest rodzaj substancji i jej własności fizykochemiczne.

LITERATURA

1. Prigogine I., Defay R.: *Chemical Thermodynamics*. London Longmans, 1954
2. Benson S.W., Buss J.H.: *J. Chem. Phys.* 29, 1959, 546
3. Glasgow A.R. Jr., i inni oraz Furukawa G.T. i inni: *IOPAC International Symposium on Purity Control by Thermal Analysis*. Amsterdam 1957
4. Plebański T.: *Praca doktorska IChF PAN* 1961
5. Mastrangelo S.V.R., Dornie H.W.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1955, 6266
6. Rečko W.M., Garczyński J.: *Opracowanie metody kriometrycznej oznaczania składnika podstawowego na poziomie 99,99%. Sprawozdanie ONPMP* 1975
7. *Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi/praca zbiorowa*/. Wydawnictwo PAN 1961. Cz. III. Plebański T.: *Wyznaczanie krzywej rozpuszczalności*.
8. Bylicki S.: *II Krajowa Konferencja Kalorymetrii i Analizy Termicznej. Metody kriometrii dynamicznej*. Zakopane 1976