

СИНТЕЗ И ОЧИСТКА ГЕКСАФТОРФОСФАТА КАЛИЯ

А. А. ОПАЛОВСКИЙ, И. И. СЕЙФУЛЛИНА и Т. В. ПЕТРОВА
Кафедра неорганической химии государственного университета, Одесса

(Поступило в редакцию 15 июля 1976 г.)

Проведена сравнительная оценка двух известных методов синтеза KPF_6 : сплавлением бифторида калия с пятихлористым фосфором и взаимодействием фторида калия с пятихлористым фосфором в среде жидкого фтористого водорода. Показано, что несмотря на определенные недостатки, последний метод обладает некоторыми преимуществами. Предложена более совершенная методика синтеза KPF_6 , в основу которой положен способ получения гексафторфосфорной кислоты. С целью определения оптимальных условий очистки гексафторфосфата калия изучена изотермическая растворимость в системах KPF_6 — KF — H_2O и KPF_6 — KCl — H_2O . Методами химического анализа, рентгенографии и ИК-спектроскопии доказаны индивидуальность и высокая чистота синтезированного KPF_6 .

Широта и специфичность областей применения гексафторфосфатов щелочных металлов в современной технике [1, 2] выдвигает на передний план необходимость направленного синтеза этих веществ в больших количествах высокой степени чистоты. Эта задача является довольно сложной и актуальной в настоящее время.

Рассмотрение описанных в литературе способов получения гексафторфосфатов щелочных металлов [3—6] позволяет объединить их в две основные большие группы:

а) «сухие» способы, сущность которых заключается в сплавлении фосфорсодержащих соединений с такими фторирующими агентами, как, например, гидрофториды;

б) способы, основанные на использовании неводных фторсодержащих сред. Здесь наибольший интерес представляет жидкий фтористый водород.

Нами был проведен синтез KPF_6 двумя методами, относящимися к вышеуказанным группам: сплавлением PCl_5 с KHF_2 (I) и взаимодействием KCl с PCl_5 в среде жидкого фтористого водорода (II).

В (I) пятихлористый фосфор фторируется бифторидом калия:



Выход гексафторфосфата калия в этом случае оказывается очень малым и не превышает 10% от теоретического. Последнее первоначально было объяснено частичным гидролизом PCl_5 влагой воздуха, приводящим к образованию примесей K_2PO_3F и KPO_2F_2 . Однако, проведение синтеза в инертной или, «осушенной» атмосфере существенно не увеличило выход продукта. Очевидно, основными являются трудности, связанные с отделением KPF_6 от KCl , обра-

зующегося в результате реакции. Указанные недостатки этого метода делают его практически непригодным для получения высокочистого KPF_6 .

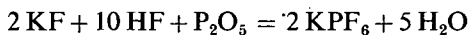
Во II исходные вещества фторируются жидким фтористым водородом:



Выход готового продукта здесь значительно выше. Однако, при использовании этого метода синтеза необходим значительный избыток фтористого водорода для обеспечения полноты выхода гексафторфосфата калия.

Мы предпочли воспользоваться методом получения гексафторфосфорной кислоты [6] и на его основе разработали метод синтеза KPF_6 из KF и P_2O_5 в жидком фтористом водороде. В этом случае не нужен большой избыток фтористого водорода, так как фторид-ион вводится с фторидом калия. Примесь может быть только фторид калия или его гидрофторид.

Процесс синтеза гексафторфосфата калия протекает по уравнению:



KF и P_2O_5 берутся в стехиометрических соотношениях, а жидкий фтористый водород в двукратном избытке. Первоначально готовился раствор фторида калия во фтористом водороде, близкий к насыщенному, к которому небольшими порциями добавлялась пятиокись фосфора. Все операции проводились в специальном фторопластовом сосуде, охлаждаемом до -70° . Гексафторфосфат калия выпадал сразу, избыток фтористого водорода сливался декантацией, а осадок высушивался в вакууме при комнатной температуре. Выход готового продукта близок к теоретическому, однако, химический анализ показал, что в нем содержится до 12% KF и 9% HF . Набор межплоскостных расстояний, полученных для исследуемого образца, указывает на то, что его структура близка к структуре KPF_6 (табл. I). Однако наблюдается некоторое искажение кристаллической решетки. Это искажение вызвано, очевидно, тем, что фторид калия (или его гидрофторид) не является просто механической примесью, а растворен в решетке гексафторфосфата калия.

Таким образом, разработанная нами методика синтеза KPF_6 обеспечивает высокий выход, однако существенно повысить при этом чистоту продукта не удается. Для получения KPF_6 высокой степени чистоты необходима дополнительная перекристаллизация. По условиям ведения перекристаллизации исключается сохранение в виде примеси гидрофторида калия и возможной

Таблица I

Межплоскостные расстояния и интенсивности

| KPF_6 [10] | | Продукт до перекристаллизации | | Готовый продукт | |
|--------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| d (Å) | I/I ₀ (%) | d (Å) | I/I ₀ (%) | d (Å) | I/I ₀ (%) |
| 4,41 | 34 | 4,51 | 35 | 4,40 | 15 |
| 3,81 | 100 | 3,92 | 100 | 3,81 | 100 |
| 2,69 | 32 | 2,76 | 23 | 2,70 | 12 |
| 2,31 | 22 | 2,34 | 12 | 2,30 | 9 |
| 2,22 | 20 | 2,25 | 7 | 2,22 | 3 |

примесью может быть только фторид калия. Однако, перекристаллизация не всегда обеспечивала получение продукта желаемого качества. Не исключено, что трудности очистки гексафторфосфата калия связаны с возможной изоморфной кристаллизацией его с фторидом калия.

Достаточно полные сведения об условиях разделения гексафторфосфата калия и хлорида или фторида калия можно получить при исследовании тройных систем KPF_6-KF-H_2O и $KPF_6-KCl-H_2O$. Поэтому, естественно, что изучение изотермической растворимости в вышеуказанных системах и составило предмет наших дальнейших исследований. Изотермическая растворимость была определена при 25° . Состав твердых фаз устанавливался по методу Скрейнемакера. Использовались следующие аналитические методики: K^+ определялся весовым методом в виде сульфата [7], хлор — аргентометрически [8], фтор — трилометрически с эриохромом черным Т [9], гексафторфосфат-анион — весовым методом в виде нитрониевой соли [3].

Результаты исследования изотермической растворимости в системах $KPF_6-KCl-H_2O$ и KPF_6-KF-H_2O приведены в табл. II, III и на треугольных диаграммах Гиббса — Розебома (рис. 1, 2).

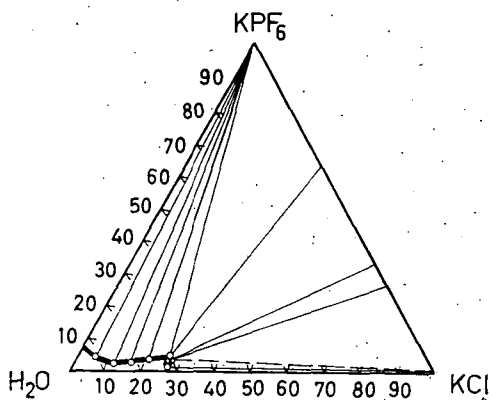


Рис. 1. Система $KPF_6-KCl-H_2O$.

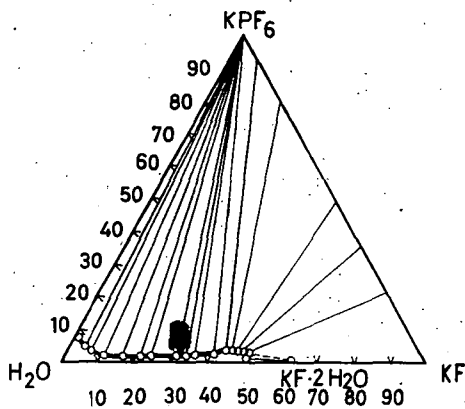


Рис. 2. Система KPF_6-KF-H_2O .

Система $KPF_6-KCl-H_2O$ относится к типу систем с простой эвтоникой и имеет два поля кристаллизации компонентов. Растворимость гексафторфосфата калия плавно понижается с увеличением концентрации хлорида калия до 3,9% KPF_6 при концентрации KCl , равной 11,3%, а затем, вновь несколько повышается до 5,8% KPF_6 при 24,9% KCl . При этой концентрации хлористого калия в растворе заканчивается первая ветвь изотермы системы $KPF_6-KCl-H_2O$. Состав твердых фаз, соответствующий этому участку изотермы по данным геометрической экстраполяции и химического анализа соответствует исходному KPF_6 (табл. IV).

Рентгенографически также было подтверждено, что твердые фазы в этом интервале концентраций представляют собой KPF_6 .

Таблица II

Система $KPF_6-KCl-H_2O$ (25 °C)

| Точки изотермы | Состав жидкой фазы, % | | Состав «остатка», % | | Твердая фаза |
|----------------|-----------------------|---------|---------------------|---------|--------------------------------------|
| | KCl | KPF_6 | KCl | KPF_6 | |
| 1 | 5,3 | 4,9 | 1,3 | 95,1 | KPF_6 |
| 2 | 11,3 | 3,9 | 0,5 | 99,4 | |
| 3 | 15,2 | 5,0 | 1,2 | 97,7 | |
| 4 | 21,4 | 4,9 | 1,5 | 98,0 | |
| 5 | 26,1 | 4,7 | 1,7 | 99,0 | |
| 6 | 25,1 | 6,1 | 60,0 | 36,5 | Эвтоническая KPF_6+KCl смесь |
| 7 | 24,6 | 5,6 | 30,5 | 63,2 | |
| 8 | 25,0 | 5,7 | 26,1 | 68,5 | |
| 9 | 25,2 | 2,8 | 86,2 | 1,1 | KCl |

Таблица III

Система KPF_6-KF-H_2O (25 °C)

| Точки изотермы | Состав жидкой фазы, % | | Состав «остатка», % | | Твердая фаза |
|----------------|-----------------------|---------|---------------------|---------|--------------------------------|
| | KF | KPF_6 | KF | KPF_6 | |
| 1 | 4,6 | 5,5 | 0,6 | 98,8 | KPF_6 |
| 2 | 6,8 | 4,7 | 0,6 | 97,2 | |
| 3 | 10,6 | 2,8 | 0,3 | 96,8 | |
| 4 | 17,0 | 2,1 | 1,0 | 96,4 | |
| 5 | 21,0 | 2,1 | 3,4 | 89,1 | |
| 6 | 23,1 | 2,2 | 12,0 | 51,8 | |
| 7 | 32,0 | 2,2 | 8,4 | 75,0 | |
| 8 | 33,7 | 2,2 | 12,6 | 66,6 | |
| 9 | 40,1 | 4,2 | 5,5 | 86,1 | |
| 10 | 42,4 | 5,4 | 28,8 | 37,6 | Фазы переменного состава |
| 11 | 46,3 | 4,2 | 33,6 | 31,2 | |
| 12 | 47,2 | 3,5 | 47,0 | 13,0 | |
| 13 | 47,6 | 3,6 | 65,2 | 32,0 | |
| 14 | 48,1 | 3,5 | 61,5 | 11,2 | |
| 15 | 48,0 | 1,8 | 53,1 | 1,1 | $KF \cdot 2H_2O$ |

Таблица IV

Химический состав твердых фаз в системе $KPF_6-KCl-H_2O$ *

| KPF_6 | | | | KCl | | | |
|-------------------|----------|-----------------------|----------|-------------------|--------|-------------------|--------|
| Найдено (точка 3) | | Вычислено для KPF_6 | | Найдено (точка 9) | | Вычислено для KCl | |
| K^+ | PF_6^- | K^+ | PF_6^- | K^+ | Cl^- | K^+ | Cl^- |
| 21,2 | 78,7 | 21,2 | 78,8 | 52,4 | 47,6 | 52,4 | 47,6 |

* В таблице приведены средние результаты.

Дальнейшее увеличение концентрации хлорида калия в системе приводит к резкому снижению растворимости гексафторфосфата калия. На этом участке изотермы в качестве твердой фазы выступает хлорид калия (табл. IV). Штрихдиagramма выделенной твердой фазы в этой области полностью совпадает с литературными данными для KCl.

Так как гексафторфосфат калия и хлорид калия кристаллизуются в кубической сингонии с близкими параметрами кристаллической решетки, то предполагалось, что они могут образовывать твердые растворы. Поэтому особое внимание было уделено эвтонической точке. Пересечение нескольких лучей практически в одной точке изотермы растворимости (24,9% KCl и 5,8% KPF₆) однозначно указывает на наличие эвтоники, а соответствующие ей твердые фазы представляют собой обычные смеси двух солей. Данное заключение подтверждено и рентгенографически.

Изотерма растворимости в системе KPF₆—KF—H₂O имеет три ветви. Первой ветви соответствует самое большое поле кристаллизации исходного гексафторфосфата калия (менее растворимый компонент системы), растворимость которого в присутствии фторида калия (с увеличением концентрации) сначала уменьшается до 2,1%, а затем несколько возрастает и достигает 5,4%. Твердые фазы, выделенные на этом участке, по данным химического анализа и рентгенографии представляют собой исходный гексафторфосфат калия (табл. V).

Таблица V

Химический состав твердых фаз в системе KPF₆—KF—H₂O*

| KPF ₆ | | | | KF·2H ₂ O | | | |
|-------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------|----------------------|----------------|------------------------------------|----------------|
| Найдено (точка б) | | Вычислено для KPF ₆ | | Найдено (точка 15) | | Вычислено для KF·2H ₂ O | |
| K ⁺ | PF ₆ ⁻ | K ⁺ | PF ₆ | K ⁺ | F ⁻ | K ⁺ | F ⁻ |
| 21,2 | 73,7 | 21,2 | 73,8 | 41,6 | 20,1 | 41,6 | 20,8 |

* В таблице приведены средние результаты.

Вторая ветвь изотермы относится к области концентраций фторида калия от 42% до 48% и характеризуется веерообразным ходом лучей Скрейнемакерса. Такой характер лучей указывает на образование твердых растворов. Были выделены твердые фазы и проведен их химический анализ. Данные химического анализа указывают на образование фаз переменного состава.

Рентгенофазовое исследование показывает, что получены не смеси, а твердые растворы. Рассчитанные межплоскостные расстояния близки к таковым для KPF₆, но параметры кристаллической решетки монотонно растут с увеличением содержания KF в твердом растворе.

Третья ветвь изотермы соответствует узкому полю кристаллизации KF·2H₂O, что было также подтверждено данными химического анализа и рентгенографически (табл. V).

Таким образом, изучение изотермической растворимости в системах KPF₆—KCl—H₂O и KPF₆—KF—H₂O позволило установить, что в первой

системе чистый гексафторфосфат калия может быть выделен практически из 20% растворов хлорида калия, а во второй — из растворов с 40% концентрацией фторида калия. При более высоком содержании хлорида или фторида калия происходит нежелательное образование либо смесей, либо твердых растворов. Однако, интервал концентраций фторида калия в растворе, при котором выделяется чистый гексафторфосфат калия значительно шире, чем в случае хлорида калия.

Полученные по системам $KPF_6-KCl-H_2O$ и KPF_6-KF-H_2O данные явились основополагающими для определения условий перекристаллизации гексафторфосфата калия, полученного по разработанной методике.

Полученный гексафторфосфат калия был идентифицирован методами химического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов.

Данные химического анализа:

Получено, масс. %: K^+ — 21,26 (в виде сульфата)

PF_6^- — 78,72 (в виде нитрониевой соли).

Рассчитано для KPF_6 , масс. %: K^+ — 21,24;

PF_6^- — 78,76.

Сравнение рассчитанных межплоскостных расстояний с известными в литературе для KPF_6 показывает, что получен чистый гексафторфосфат в кубической модификации (табл. 1).

В ИК-спектре KPF_6 наблюдаются полосы поглощения характерные для асимметричного (840 см^{-1}) и деформационного (555 см^{-1}) колебаний связи $P-F$ в ионе PF_6^- октаэдрической конфигурации. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [11] и еще раз подтверждают индивидуальность полученного вещества.

Таким образом, проведенное исследование показало, что разработанный метод получения и очистки гексафторфосфата калия является достаточно эффективным.

Литература

- [1] *Jasinski, R. J.*: Electroanal. Chem. **26**, 189 (1970).
- [2] *Conti, F., G. Pistoia*: J. Appl. Chem. Biotechnol. **21** 77 (1971).
- [3] *Lange, W.*: Ber. **61B** 799 (1928).
- [4] *Lange, W., G. Krueger*: Ber. **65B** 1253 (1932).
- [5] Неорганические синтезы, изд. ИЛ, Москва, 1952, стр. 106.
- [6] *White, W.*: Encyclopedia of Chemical Technology, eds.: Kirk, R. E., Othmer, D. F., Interscience Publ., New York, 1951, Vol. 6. p. 711.
- [7] *Коренман, И. М.*: Аналитическая химия калия, «Наука», Москва, 1964, стр. 24.
- [8] *Крешков, А. П.*: Основы аналитической химии, «Химия», Москва, 1970, т. 2, стр. 322.
- [9] Ассортимент реактивов на фтор, НИИТЭХМС, М., 1970, стр. 32.
- [10] *Bode, H., H. Clausen*: Z. anorg. allg. Chem. **265** 229 (1951).
- [11] *Buhler, L., W. Bues.*: Z. anorg. allg. Chem. **308** 62 (1961).

SYNTHESIS AND PURIFICATION OF POTASSIUM HEXAFLUOROPHOSPHATE

A. A. Opalovsky, I. I. Seifullina and T. V. Petrova

A comparative evaluation of the two well-known methods of synthesizing KPF_6 has been carried out:

1. by fusing potassium-hydrogen fluoride with phosphorus pentachloride, and;
2. by the interaction of potassium fluoride in the medium of liquid hydrogen fluoride.

It was shown that, in spite of certain drawbacks, the latter method possesses some advantages. An improved method of synthesizing KPF_6 , based on obtaining hexafluorophosphoric acid, has been suggested. To determine the optimum conditions for the purification of potassium hexafluorophosphate, the isothermal solubility in the systems KPF_6-KF-H_2O and $KPF_6-KCl-H_2O$ has been studied. The individuality and high purity of the synthesized KPF_6 was proved by chemical analysis, X-ray analysis and IR-spectroscopy.