

На правах рукописи



ИВЛЕВ Сергей Иванович

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Жерин Иван Игнатьевич

Официальные оппоненты: **Адеева Людмила Никифоровна**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ
ВПО «Омский государственный университет
им. Ф.М. Достоевского», профессор кафедры
неорганической химии;

Бетенеков Николай Дмитриевич
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ
ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина», профессор кафедры радиохимии и
прикладной экологии

Ведущая организация: ФГБУН Институт неорганической химии им.
А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится 18 декабря 2014 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал Ученого совета (ауд. И-420).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Ямщиков Леонид Фёдорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Фторирующие агенты играют важную роль во многих отраслях химии и химической технологии. Одним из наиболее интересных и перспективных химических соединений в этой области является трифторид брома – бинарное соединение фтора с бромом. Он характеризуется комплексом специфических свойств: высокой химической активностью и окислительной способностью, является сильным фторирующим агентом, а также неводным ионизирующим растворителем. Совокупность таких свойств делает трифторид брома перспективным в таких областях, как переработка отработавшего ядерного топлива, вскрытие упорных руд и концентратов благородных металлов в аналитической химии, выделение ценных компонентов (в том числе редких элементов) из отходов электронной промышленности и др.

Однако работа с трифторидом брома относится к классу опасных и предъявляет повышенные требования к технике безопасности и квалификации персонала. Поэтому в настоящее время в качестве альтернативы трифториду брома рассматривается возможность использования тетрафтороброматов щелочных металлов – соединений с общей формулой $MeBrF_4$, представляющих собой комплексные соединения щелочных металлов и трифторида брома. Эти вещества являются относительно инертными при нормальных условиях и проявляют окислительные свойства только при нагревании и плавлении, что выгодно отличает их от трифторида брома. Этот фактор обуславливает возможность их безопасного хранения, транспортировки и использования, что особенно важно для промышленного применения.

Тетрафтороброматы щелочных металлов не уступают по окислительной способности трифториду брома (а в некоторых случаях и превосходят его). Так, предыдущие исследования показали эффективность использования тетрафтороброматов для вскрытия различных геологических проб и

индивидуальных редких, рассеянных и радиоактивных элементов с возможностью последующего перевода их в раствор. В связи с этим исследование свойств тетрафтороброматов, методов их синтеза и перспективных областей применения является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Исследования, посвященные синтезу тетрафтороброматов щелочных металлов и изучению их свойств, проводились в различное время в ряде стран мира. Исторически первыми указанные соединения получили и исследовали сотрудники Кембриджского университета: Гарри Эмелеус и Алан Шарп.

К ведущим организациям Российской Федерации, занимавшихся разработкой методов синтеза и исследованием свойств тетрафтороброматов щелочных металлов, можно отнести Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, Нижегородский государственный университет, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Однако несмотря на достигнутые результаты недостаточность сведений о физико-химических свойствах тетрафтороброматов щелочных металлов, а также о реакциях их взаимодействия с различными классами химических соединений, значительно сдерживает их производство и применение.

Настоящая работа выполнялась в сотрудничестве с лабораторией химии фтора Технического университета Мюнхена в рамках государственного контракта (программа УМНИК) №11–6/2011 и №11/12–7/2013, а также поддержана грантом Фонда целевого капитала ТПУ №8161 и грантом ТПУ на научную мобильность №4841.

Целью работы является исследование физико-химических основ процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов и их свойств, а также закономерностей изменения этих свойств в пределах группы щелочных металлов.

Основные задачи исследований:

1. Провести анализ литературных данных о физико-химических свойствах тетрафтороброматов щелочных металлов, способах их синтеза и основных областях перспективного применения.
2. Определить отсутствующие в литературе значения термодинамических функций тетрафтороброматов щелочных металлов.
3. Провести термодинамические расчёты основных реакций синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов и экспериментально определить кинетические характеристики протекающих процессов.
4. Исследовать физико-химические и физико-механические свойства синтезированных продуктов и установить общие тенденции изменения этих свойств в пределах группы щелочных металлов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Экспериментальными и расчётными методами определены значения термодинамических функций ($\Delta_f H^\circ$, S° , C_p° , $\Delta_m H^\circ$) тетрафтороброматов щелочных металлов.
- Проведены термодинамические расчёты (ΔG° , $\ln K_p$) и определены кинетические параметры (E_a^* , k_0 , области реагирования) процессов синтеза тетрафтороброматов взаимодействием жидкого трифторида брома с хлоридами калия, рубидия и цезия.
- Проведены термодинамические расчёты (ΔG° , $\ln K_p$) и определены кинетические параметры (E_a^* , k_0 , области реагирования) процессов синтеза тетрафтороброматов взаимодействием элементного фтора с бромидами рубидия и цезия.
- Определены физико-механические свойства тетрафтороброматов щелочных металлов: гранулометрический состав, насыпная и истинная плотности.
- Исследована термическая устойчивость $RbBrF_4$ и $CsBrF_4$ и определены температуры их плавления.

- Экспериментальными и теоретическими методами доказана плоская квадратная координация аниона $[\text{BrF}_4]^-$ в составе тетрафтороброматов щелочных металлов.

- Установлены основные параметры, характеризующие кристаллические структуры тетрафторобромата цезия CsBrF_4 и гептафтородибромата цезия CsBr_2F_7 : типы кристаллических решёток, число формульных единиц, пространственные группы, параметры элементарных ячеек и координаты атомов в ячейках.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты исследований процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, их физико-химических свойств и закономерностей изменения этих свойств в пределах группы являются теоретической основой для разработки технологии их производства и применения в промышленности.

Данные о кристаллических структурах тетрафторобромата цезия CsBrF_4 и гептафтородибромата цезия CsBr_2F_7 , исследованные в работе, внесены в международную кристаллографическую базу данных ICSD под номерами CSD-426292 и CSD-426291.

Результаты работы использованы при проведении исследований по заказу ОАО «ОНИИП», г. Омск, для изучения возможности выделения благородных элементов из отходов электронной промышленности.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационного исследования послужили такие теоретические научные методы исследования, как методы моделирования, методы синтеза и системного анализа.

В работе применялись следующие экспериментальные методы исследований: калориметрия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический и дифференциально-термический методы, пикнометрия, рентгеноструктурный анализ поликристаллических образцов и монокристаллов. Экспериментальные исследования выполнены на сертифицированном научном

оборудовании с использованием аттестованных методик в сертифицированных лабораториях.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные значения величин термодинамических функций тетрафтороброматов щелочных металлов.
2. Пространственная конфигурация аниона $[\text{BrF}_4]^-$ в составе тетрафтороброматов щелочных металлов.
3. Типы кристаллических решёток, число формульных единиц, пространственные группы, параметры элементарных ячеек и координаты атомов в ячейках CsBrF_4 и CsBr_2F_7 .

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации докладов и статей.

Степень достоверности результатов. Теория построена на известных и проверяемых закономерностях, согласуется с опубликованными экспериментальными данными, не противоречит современным научным представлениям о закономерностях физико-химических процессов. Все оценки и исследования проведены на современном сертифицированном аналитическом оборудовании с привлечением аттестованных методик.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: III Международном сибирском семинаре «*INTERSIBFLUORINE*» (Томск, 2008); XIV Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» (Томск, 2008); XV Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» (Томск, 2009); X Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2009); Всероссийской научно-практической конфе-

ренции «Фторидные технологии» (Томск, 2009); I Международной Российско-Казахской конференции «Химия и химическая технология» (Томск, 2011); XII Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2011); VIII Международной конференции «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2011); XVIII Международной конференции по химической термодинамике (Самара, 2011); XX International Symposium on Fluorine Chemistry (Kyoto, Japan, 2012); IV Международном конгрессе «Цветные металлы» (Красноярск, 2012); XIX Всероссийской научной конференции «ВНКСФ» (Архангельск, 2013); XVII European Symposium on Fluorine Chemistry (Paris, France, 2013).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 7 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ (в том числе, в 2 журналах с импакт-фактором >1), и 40 тезисах докладов. Работа отмечена дипломами 2-го Межвузовского конкурса исследовательских проектов, программы «Участник молодёжного научно-инновационного конкурса», а также дипломом конкурса докладов в рамках международной конференции «Современные техника и технологии».

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, состоящего из 128 источников. Материал работы изложен на 137 страницах, включая 40 рисунков и 34 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы и объекта исследований, показана её актуальность, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, а также научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён литературный обзор опубликованных данных по тематике исследования. Для этого были рассмотрены основные характеристики фторидов галогенов как эффективных фторокислителей. Показано особое положение трифторида брома, являющееся следствием его отличительных физико-химических свойств, в том числе удобным температурным интервалом его нахождения в жидком состоянии (8,8–125,7 °С). Выявлены недостатки и ограничения применения фторидов галогенов, которые привели в дальнейшем к поиску альтернатив использованию трифторида брома в виде тетрафтороброматов щелочных металлов – комплексных соединений с общей формулой $MeBrF_4$.

В ходе анализа литературных данных выявлено, что двумя основными способами синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов являются жидкофазный и газофазный методы, различающиеся выбором фторирующего агента. Жидкофазный метод заключается в синтезе тетрафтороброматов с участием жидкого трифторида брома в качестве фторокислителя галогенида металла; газофазный метод основан на реакции элементарного фтора с бромидами щелочных металлов. Также рассмотрены прочие методы синтеза (реакции с участием дифторида ксенона, частичный гидролиз гексафтороброматов и некоторые другие), представляющие собой исключительно теоретический интерес.

Приведены основные известные физико-химические и механические свойства, а также сведения о кристаллических структурах тетрафтороброматов щелочных металлов. Показано, что наиболее изученным к настоящему времени соединением этого класса является тетрафторобромат калия $KBrF_4$, в то время как информация о свойствах остальных представителей класса тетрафтороброматов крайне ограничена.

Рассмотрен вопрос о тетрафтороброматах с нетипичным содержанием трифторида брома, а именно: $3NaF \cdot BrF_3$; $RbF \cdot nBrF_3$ ($n = 2, 3$); $CsF \cdot nBrF_3$ ($n = 2, 3$), перспективных с точки зрения генераторов BrF_3 . Рас-

смотрены способы их синтеза и проведён обзор работ, посвящённых изучению их свойств, в ходе которого отмечено, что большинство физико-химических свойств таких соединений, а также сведения об их строении к настоящему времени остаются неизученными.

В этой же главе проведён обзор как существующих, так и перспективных областей применения тетрафтороброматов щелочных металлов.

В выводах к главе 1 сформулированы цель и задачи диссертационной работы и обоснованы направления исследований.

Во **второй главе** приведены результаты исследований процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов двумя основными способами: 1) – с использованием хлоридов металлов и жидкого трифторида брома (*жидкофазный метод*) и 2) – с использованием бромидов металлов и элементарного фтора (*газофазный метод*). Проведено экспериментальное и расчётное определение термодинамических функций тетрафтороброматов с целью исследования термодинамики процессов их синтеза.

Для синтеза тетрафтороброматов по *жидкофазному методу* смешивали стехиометрические количества хлоридов щелочных металлов и трифторида брома в присутствии инертного фреона-113 для предотвращения выкипания BrF_3 и расплавления твёрдых продуктов. По окончании синтеза хладагент удаляли из системы вакуумной отгонкой (в том числе из микропор твёрдых продуктов, что способствовало разрыхлению и измельчению получаемых тетрафтороброматов).

Для определения отсутствующих в литературе значений *энтальпий образования* RbBrF_4 и CsBrF_4 использовался калориметрический метод. Значения $\Delta_f H^\circ(298)$ составили $-980,0$ кДж/моль для RbBrF_4 и $-1024,8$ кДж/моль для CsBrF_4 соответственно.

Также при исследовании процесса жидкофазного синтеза в работе изучали *растворимость* MeBrF_4 в BrF_3 в интервале температур $30\text{--}70$ °С (рисунок 1). Значения растворимостей в указанном интервале изменяются

в диапазонах 50–65 для RbBrF_4 и 37–50 для CsBrF_4 в 100 г BrF_3 соответственно.

Далее исходя из полученных данных о растворимости с применением уравнения Шредера-Ле-Шателье рассчитали соответствующие значения *энтальпий плавления* тетрафтороброматов, равные 5,8 кДж/моль для RbBrF_4 и 6,1 кДж/моль для CsBrF_4 .

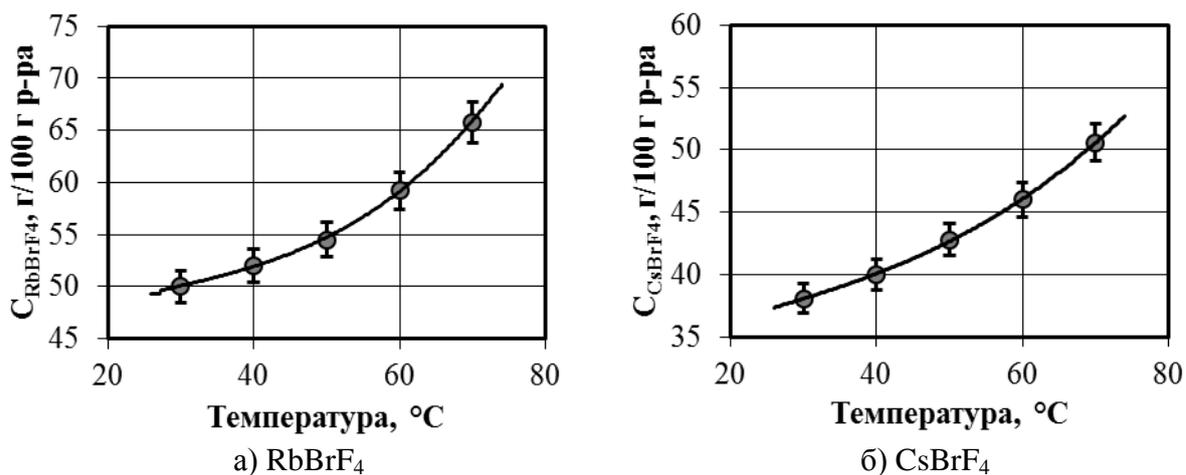


Рисунок 1 – Зависимости растворимостей RbBrF_4 и CsBrF_4 в BrF_3 от температуры

Экспериментальное определение теплоёмкостей всего ряда тетрафтороброматов щелочных металлов проводилось калориметрическим методом. Значения теплоёмкостей для NaBrF_4 , KBrF_4 , RbBrF_4 и CsBrF_4 составили, Дж/(моль·К): 113,0; 115,3; 118,4; 100,7.

Найденные значения термодинамических функций тетрафтороброматов щелочных металлов приведены в таблице 1. Результаты термодинамических расчётов жидкофазного синтеза по уравнению Улиха представлены на рисунке 2.

Как следует из полученных зависимостей изменения энергий Гиббса и логарифмов кон-

Таблица 1 – Термодинамические функции тетрафтороброматов щелочных металлов

Вещество	$\Delta_f H^\circ$ (298), кДж/моль	$\Delta_m H^\circ$ (298), кДж/моль	C_p° (298), Дж/(моль·К)
NaBrF_4	-933,9*	3,8*	113,0
KBrF_4	-967,5*	2,4*	115,3
RbBrF_4	-980,0	5,8	118,4
CsBrF_4	-1024,8	6,1	100,7

стант равновесия, протекание процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов жидкофазным методом термодинамически вероятно в широком интервале температур. Изломы на графиках функций $\Delta G=f(T)$ и $\ln K_p = f(T)$ связаны с переходом выделяющегося брома из жидкого состояния в парообразное при температуре 58,8 °С.

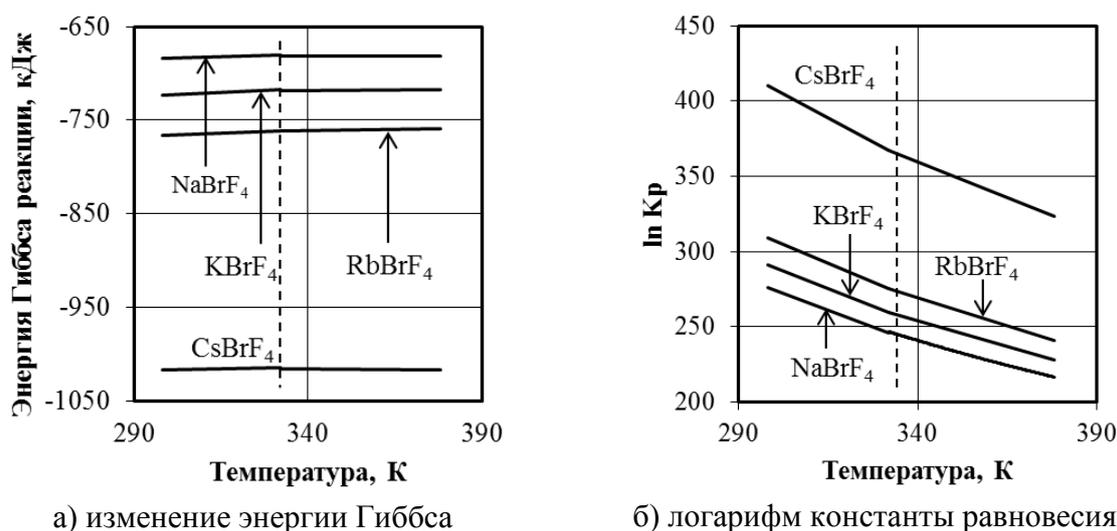


Рисунок 2 – Зависимость термодинамических функций от температуры
Штриховой линией отмечена температура кипения брома

Для изучения кинетических характеристик процесса жидкофазного синтеза применялся метод определения кажущейся энергии активации по зависимости времени полупревращения от температуры. Найденные значения кажущихся энергий активации процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов (кроме NaBrF_4 вследствие крайне низкой скорости реакции) приведены в таблице 2.

Значения величин кажущихся энергий активации для всего ряда изучаемых тетрафтороброматов лежат в диффузионной области реагирования. Следовательно, для управления скоростью процессов жидкофазного синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов возможно применение таких факторов, как варьирование степени измельчения исходного вещества, а также наличие и скорость перемешивания.

Таблица 2 – Кажущиеся энергии активации процессов жидкофазного синтеза

Продукт	E_a , кДж/моль
KBrF_4	11,1
RbBrF_4	7,6
CsBrF_4	7,2

Изучение кинетики *газофазного* способа синтеза проводились методом непрерывной термогравиметрии в ходе взаимодействия бромида щелочного металла с элементарным фтором по реакции: $MBr + 2F_2 \rightarrow MeBrF_4$. Пример полученных кривых представлен на рисунке 3.

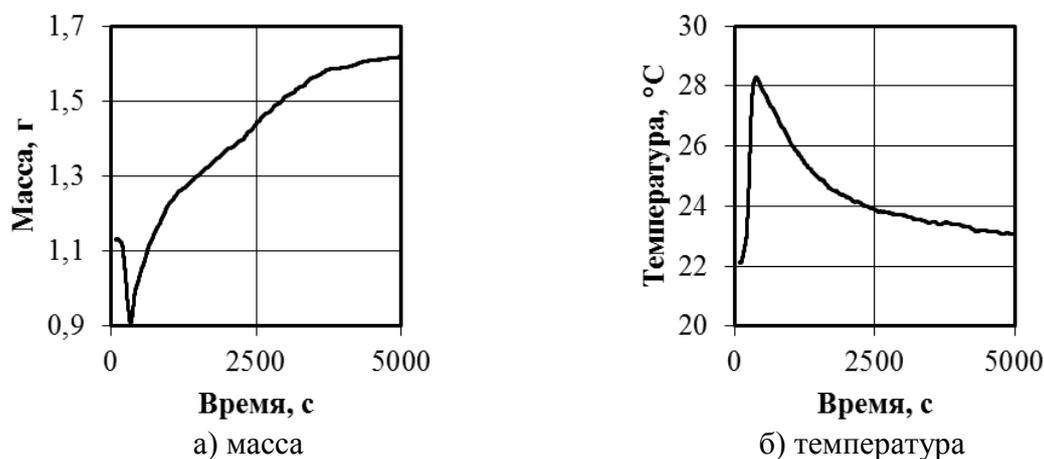


Рисунок 3 – Изменение массы и температуры RbBr во времени при 25 °C

Сложный характер кривых объясняется многостадийностью реакции синтеза, включающей в себя стадии вытеснения брома в газовую фазу (где он реагирует со фтором с образованием BrF_3) и топохимического взаимодействия BrF_3 с образовавшимся фторидом металла.

В результате для процессов синтеза $RbBrF_4$ и $CsBrF_4$ были получены серии подобных кинетических кривых в интервале температур 20–100 °C; превышение данного интервала является нецелесообразным вследствие значительного увеличения доли побочных продуктов (в частности, гексафтороброматов $MeBrF_6$). Обработка кинетических кривых проводилась линеаризацией в координатах основных уравнений гетерогенной кинетики («сокращающейся сферы», Яндера, Кранка-Гинстлинга-Броунштейна).

Обработка результатов экспериментов с применением указанных уравнений показала, что экспериментальные данные наиболее хорошо линеаризуются в координатах уравнения Кранка-Гинстлинга-Броунштейна.

По тангенсам углов наклона прямых линий, аппроксимирующих экспериментальные зависимости изменения степеней превращения от времени взаимодействия при различных температурах, были определены значе-

ния наблюдаемых констант скоростей реакции (k , с^{-1}) для процесса взаимодействия фтора с неподвижными слоями бромидов металлов. Найденные значения энергий активации процессов газофазного синтеза представлены в таблице 3.

Эти значения указывают, что процесс взаимодействия бромидов щелочных металлов со фтором в неподвижном слое протекает во внешнедиффузионной области. Следовательно, для интенсификации процесса необходимо обеспечивать перемешивание твердой фазы и предварительно

Таблица 3 – Кажущиеся энергии активации процессов газофазного синтеза

Продукт	E_a , кДж/моль	k_0 , с^{-1}
KBrF ₄	17,0*	$2,84 \cdot 10^{-6}$
RbBrF ₄	12,8	$2,75 \cdot 10^{-5}$
CsBrF ₄	11,0	$3,72 \cdot 10^{-5}$

* – литературные данные

измельчать исходные бромиды. Увеличение температуры хотя и приводит к увеличению скоростей диффузии, но в еще большей степени приводит к термическому разрушению тетрафтороброматов.

Третья глава посвящена исследованию физико-химических свойств тетрафтороброматов щелочных металлов.

В работе определены физико-механические характеристики, необходимые для паспортизации продуктов – такие, как дисперсный состав, насыпная и истинная плотности. *Дисперсный состав* определялся визуально-микроскопическим методом и сравнивался с распределением частиц исходных галогенидов металлов по размерам (Рисунок 4).

Установлено, что в ходе синтеза тетрафтороброматов из хлоридов щелочных металлов происходит интенсивная агломерация и укрупнение частиц, вероятно, вследствие локального повышения температуры в реакционной зоне на границах частиц.

Определение *насыпной плотности* проводилось согласно ГОСТ 19440-94; для установления *истинной плотности* применялся пик-

нометрический метод с использованием фреона-113 в качестве пикнометрической жидкости. Результаты измерений сведены в таблице 4.

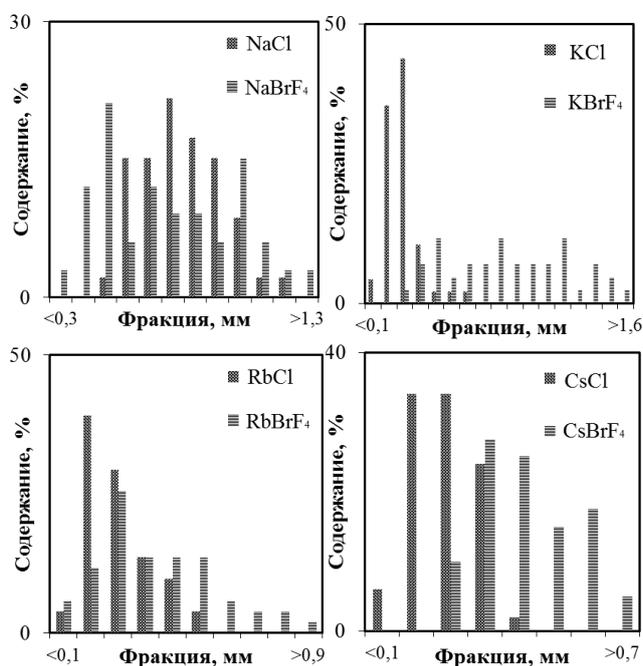


Рисунок 4 – Гранулометрический состав хлоридов и тетрафтороброматов металлов

Для установления состава продуктов и их квалификации использовали методы элементного анализа (химический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ и атомно-эмиссионная спектроскопия) и фазового анализа. Показано, что мольное соотношение щелочного металла, брома и фтора в составе тетрафтороброматов соответствует стехиометрическому.

Такое соотношение возможно при условии их приготовления и рабо-

ты с ними в инертной осушенной атмосфере. Если пробы подвергались действию влаги воздуха, то результаты исследований показывали заниженное содержание брома и фтора в навесках вследствие их частичного гидролиза.

Установление вещественного состава продуктов гидролиза тетрафтороброматов проводилось методом рентгенофазового анализа после выдержки образцов на воздухе в течение суток. В

продуктах гидролиза были обнаружены только броматы и гидрофториды металлов, что позволяет предложить следующую схему:



Таблица 4 – Насыпные и истинные плотности тетрафтороброматов щелочных металлов

Соединение	$\rho_{\text{насып.}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{истин.}}, \text{ г/см}^3$
NaBrF ₄	0,92	3,45
KBrF ₄	0,75*	3,0*
RbBrF ₄	1,07	3,29
CsBrF ₄	1,19	3,98

* – литературные данные

Далее в главе рассматриваются вопросы *термической устойчивости* тетрафтороброматов рубидия и цезия (рисунок 5).

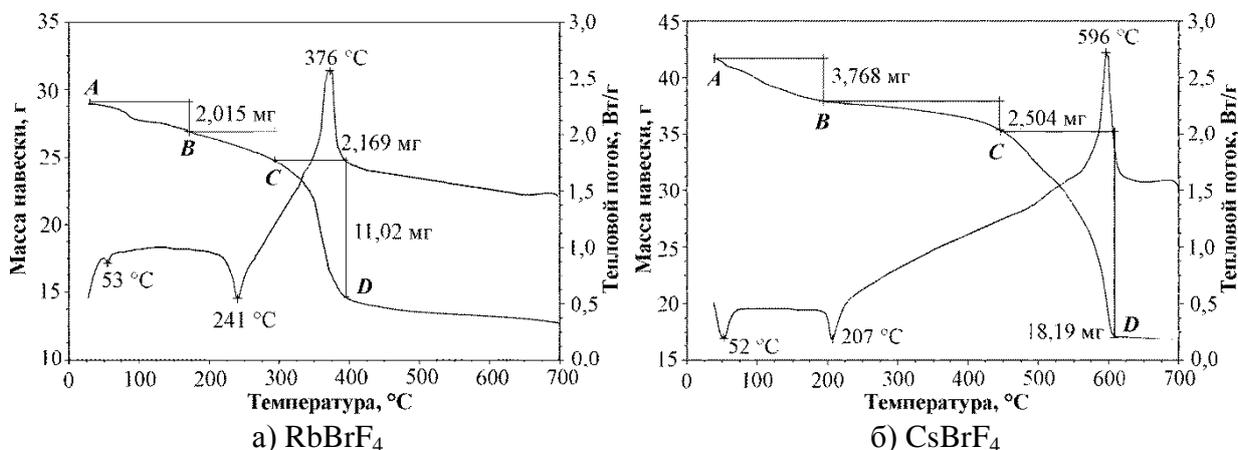


Рисунок 5 – ТГ- и ДТ-кривые процессов термического разложения тетрафтороброматов рубидия и цезия (экзо-эффекты направлены вверх)

На каждой из дериватограмм чётко выражены 2 эндотермических эффекта [при 52-53 °C – удаление из системы остатков фреона, предотвращающего гидролиз навесок; при 241 (а) и 207 (б) °C – плавление тетрафтороброматов] и один экзотермический эффект при 376 (а) и 596 (б), которые соответствуют интенсивному разложению RbBrF₄ и CsBrF₄, что сопровождается взаимодействием паров BrF₃ со стенками графитовых тиглей. По пикам и базовым линиям плавления тетрафтороброматов были определены температуры плавления RbBrF₄ и CsBrF₄, равные 223 °C и 194 °C соответственно (таблица 5).

Таблица 5 – Температуры плавления тетрафтороброматов

Соединение	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
NaBrF ₄	разлагается*
KBrF ₄	284*
RbBrF ₄	223
CsBrF ₄	194

* – литературные данные

В последней части главы приведены результаты *кристаллографических исследований* рассматриваемых соединений. На первом этапе проводилось уточнение типа координации аниона [BrF₄]⁻ в составе тетрафтороброматов щелочных металлов, поскольку в литературе обнаружены данные как в пользу тетраэдрической, так и в пользу плоско-квадратной геометрии аниона. Де-

тальным сравнением экспериментальных дифрактограмм на примере KBrF_4 с расчётными был обнаружен ряд признаков (соотношение интенсивностей рефлексов и их мультиплетность), указывающих на плоскую координацию аниона. Для подтверждения типа координации в работе был проведён квантовохимический расчёт устойчивости обеих возможных структур, результат которого в виде зависимости энергии (E) от объема элементарной ячейки (V) представлен на рисунке 6.

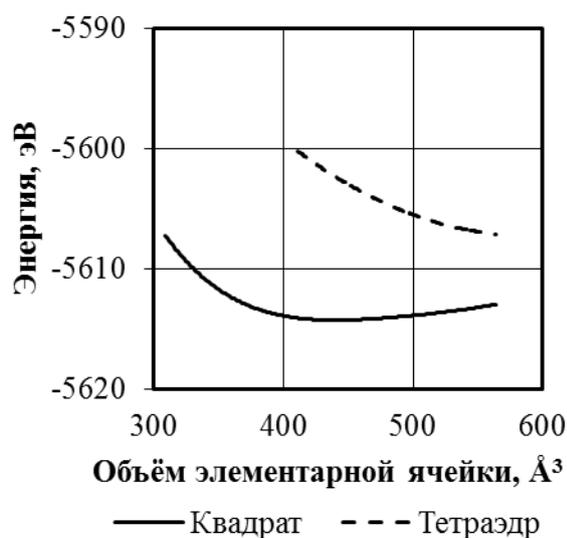


Рисунок 6 – Устойчивость KBrF_4 при различном строении аниона $[\text{BrF}_4]^-$

Пунктирная кривая $E = f(V)$ на рисунке 6, соответствующая тетраэдрической координации BrF_4^- , не имеет каких-либо особых точек и представляет собой монотонно убывающую функцию. Такое поведение функции расчётной энергии позволяет сделать вывод о неустойчивости рассматриваемой структуры.

В то же время кривая, соответствующая плоской координации BrF_4^- , имеет выраженный минимум, соответствующий значению объема ячейки $430 \dots 450 \text{ \AA}^3$. Полученное значение объема достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными и позволяет сделать заключение об устойчивости именно плоской конфигурации иона BrF_4^- в составе KBrF_4 .

После установления точной геометрии аниона $[\text{BrF}_4]^-$ проведено *определение кристаллических структур* CsBrF_4 и CsBr_2F_7 – представителя тетрафтороброматов с повышенным содержанием трифторида брома.

Определение структуры CsBrF_4 проводилось методом рентгеноструктурного анализа поликристаллического образца с последующим квантовохимическим уточнением позиций атомов фтора. Решение было найдено в объёмно-центрированном орторомбическом типе решётки (пространствен-

ная группа $Immm$) с параметрами, показанными в таблице 6. Элементарная ячейка и асимметричный элемент тетрафторобромата цезия представлены на рисунке 7.

Длины связей Br–F в практически квадратном плоском анионе BrF_4^- находятся в интервале 1,94(4)–1,97(4) Å и, следовательно, только на 0,1 Å

длиннее аналогичных связей в соединениях KBrF_4 и RbBrF_4 , равных 1,888(9) Å и 1,890(3) Å, соответственно. Значения углов F–Br–F равны 90° (что согласуется симметрией выбранной пространственной группы), либо лежат в непосредственной окрестности этой точки. Вследствие причин, обусловленных симметрией кристалла, каждый атом брома лежит строго в плоскости, образованной четырьмя атомами фтора.

Таблица 6 – Параметры элементарной ячейки CsBrF_4

a , Å	b , Å	c , Å	Z
5,6413(8)	6,8312(9)	12,2687(17)	4

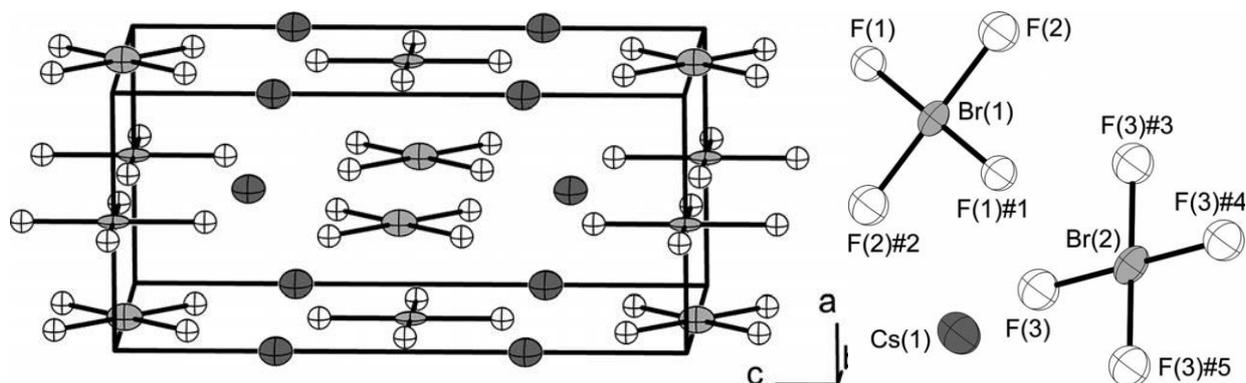


Рисунок 7 – Элементарная ячейка и асимметричный элемент CsBrF_4

Установление кристаллической структуры *гептафтородибромата цезия* CsBr_2F_7 проводилось методом рентгеноструктурного анализа *монокристалла*. Решение структуры было найдено в примитивной моноклинной установке (пространственная группа $P2_1/c$) с параметрами, показанными в таблице 7: $a = 7,7078(1)$ Å; $b = 8,0218(2)$ Å; $c = 14,1584(3)$ Å; $Z = 4$. Элементарная ячейка и асимметричный элемент CsBr_2F_7 , полученные в ходе обработки данных дифракции, представлены на рисунке 8.

Каждый атом брома в CsBr_2F_7 координирует вокруг себя четыре атома фтора, образующих практи-

чески плоские квадраты, однако атомы брома находятся вне этих плоскостей. Так, атом $\text{Br}(1)$ лежит на $0,0197(7)$ Å ниже, а $\text{Br}(2)$ – на $0,0095(6)$ Å выше соответствующих плоскостей, построенных с помощью метода наименьших квадратов. Атом фтора $\text{F}(4)$ ($\mu\text{-F}$) выступает в качестве связующего лиганда между двумя атомами брома, формируя таким образом анион Br_2F_7^- .

Таблица 7 – Параметры элементарной ячейки CsBr_2F_7

a , Å	b , Å	c , Å	β , °	Z
7,7078(1)	8,0218(2)	14,1584(3)	122,742(2)	4

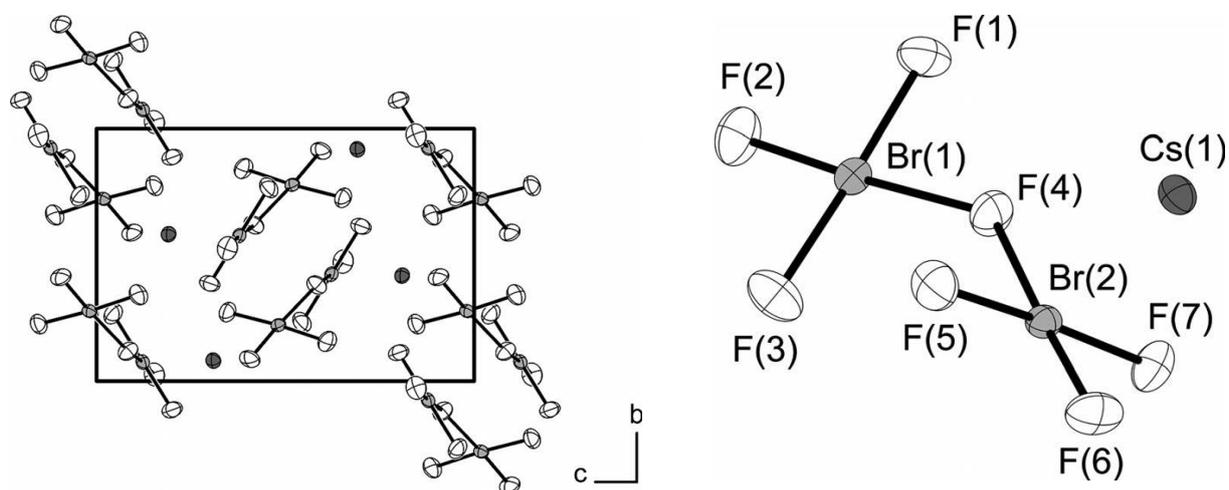


Рисунок 8 – Элементарная ячейка и асимметричный элемент CsBr_2F_7

Длины связей Br-F лежат в диапазоне от $1,769(1)$ Å до $1,885(1)$ Å, в то время как расстояние $\text{Br}-\mu\text{-F}$ в среднем на $0,2$ Å больше и составляет от $2,113(1)$ Å до $2,143(1)$ Å. В целом значения длин связей Br-F хорошо согласуются с соответствующими длинами связей в типичных тетрафтороброматах. Значения углов F-Br-F лежат в диапазоне $87,74(6)$ – $95,12(5)$ ° и, таким образом, лишь незначительно отклонены от ожидаемого угла в 90 °.

ВЫВОДЫ

1. Тетрафтороброматы щелочных металлов являются одними из наиболее перспективных высокотемпературных фторокислителей в химии и химической технологии редких элементов. Однако отсутствие детальных

данных о процессах их синтеза и физико-химических свойствах сдерживает их применение.

2. Впервые экспериментально определены значения энтальпий образования RbBrF_4 ($-980,0$ кДж/моль) и CsBrF_4 ($-1024,8$ кДж/моль), а также теплоёмкостей всего ряда тетрафтороброматов, кДж/моль: $113,0$ (NaBrF_4); $115,3$ (KBrF_4); $118,4$ (RbBrF_4); $100,7$ (CsBrF_4).

Для RbBrF_4 и CsBrF_4 исследовано влияние температуры на их растворимость в BrF_3 . Полученные значения растворимостей лежат в интервале 50 – 65 г для RbBrF_4 и 37 – 50 г для CsBrF_4 в 100 г BrF_3 соответственно.

По данным о растворимости тетрафтороброматов найдены значения их энтальпий плавления ($5,8$ и $6,1$ кДж/моль для RbBrF_4 и CsBrF_4 соответственно).

С использованием полученных значений термодинамических величин проведены термодинамические расчёты процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов взаимодействием жидкого BrF_3 с хлоридами щелочных металлов. Экспериментально определены кажущиеся энергии активации этих процессов, кДж/моль: $11,1$ (KBrF_4); $7,6$ (RbBrF_4); $7,2$ (CsBrF_4). Эти значения указывают на протекание реакций во внешнедиффузионной области гетерогенного реагирования.

3. Проведены термодинамические расчёты и изучены кинетические закономерности процессов синтеза тетрафтороброматов рубидия и цезия взаимодействием элементарного фтора с соответствующими бромидами. Значения кажущихся энергий активации составили $12,8$ кДж/моль (RbBrF_4) и $11,0$ кДж/моль (CsBrF_4), что указывает на протекание реакций во внешнедиффузионной области реагирования.

4. Исследованы некоторые физико-механические свойства тетрафтороброматов щелочных металлов, необходимые для паспортизации соединений: дисперсный состав, насыпная и истинная плотности. Показано

укрупнение размера частиц по сравнению с исходными соединениями вследствие интенсивной агломерации. Проведён элементный и фазовый анализ продуктов, подтверждающий их высокую чистоту и соответствие стехиометрическому составу. Экспериментально установлены кристаллические продукты гидролиза тетрафтороброматов, представляющие собой броматы MeBrO_3 и гидрофториды MeHF_2 .

5. Методами совмещённого термогравиметрического и дифференциально-термического анализов детально исследованы процессы термического разложения тетрафтороброматов рубидия и цезия. По пикам, соответствующим плавлению веществ, определены температуры плавления RbBrF_4 и CsBrF_4 , равные $223\text{ }^\circ\text{C}$ и $194\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

6. Значения величин термодинамических функций, физико-механические и термические свойства тетрафтороброматов щелочных металлов, определённые в работе и перечисленные в выводах 1–5, представлены в таблице:

Свойство	Соединение			
	NaBrF_4	KBrF_4	RbBrF_4	CsBrF_4
$\Delta_f H^\circ (298)$, кДж/моль	-933,9*	-967,5*	-980,0	-1024,8
$\Delta_m H^\circ (298)$, кДж/моль	3,8*	1,46*	5,8	6,1
$S^\circ (298)$, Дж/(моль·К)	158	162	172	193
$C_p^\circ (298)$, Дж/(моль·К)	113,0	115,3	118,4	100,7
$t_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	–	284*	223	194
$t_{\text{разлож}}$, $^\circ\text{C}$	150-220*	250-330*	300-400	450-600
$\rho_{\text{насып}}$, г/см ³	0,92	0,75*	1,07	1,19
$\rho_{\text{истин}}$, г/см ³	3,45	3,06*	3,29	3,98

* – литературные данные

7. Методом компьютерного квантовохимического химического расчёта, а также детальным анализом дифрактограмм с высоким разрешением

изучена координация аниона $[\text{BrF}_4]^-$ в составе тетрафтороброматов щелочных металлов. Показано, что реально существующей формой аниона является плоская квадратная координация.

8. Впервые экспериментально определены кристаллические структуры CsBrF_4 и представителя тетрафтороброматов с повышенным содержанием трифторида брома CsBr_2F_7 . Показано, что в отличие от данных, опубликованных в ранних исследованиях, кристаллическая решётка CsBrF_4 относится не к примитивному тетрагональному типу, а к центрированному орторомбическому. В случае CsBr_2F_7 установлено, что кристалл такого соединения содержит в своём составе сложные анионы $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$, образующиеся объединением двух ионов $[\text{BrF}_4]^-$ «мостиковым» атомом фтора. Сведения о кристаллических структурах CsBrF_4 и CsBr_2F_7 внесены в международную кристаллографическую базу данных ICSD под номерами CSD-426292 и CSD-426291 соответственно.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. **Ivlev S.I.**, Woidy P., Kraus F., Zherin I.I., Ostvald R.V. Tetrafluorobromates for Urban Mining of Noble Metals: A Case Study on Iridium Metal // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 2013. – Issue 28. – P. 4984–4987 (0,3 п.л./0,2 п.л.)

2. **Ivlev S.I.**, Woidy P., Sobolev V.I., Zherin I.I., Ostvald R.V., Kraus F. On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate CsBr_2F_7 and the Monobromate CsBrF_4 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2013. – Vol. 639. – Issue 15. – P. 2846-2850 (0,3 п.л./0,2 п.л.)

3. **Ивлев С.И.**, Соколов В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Квантово-химическое обоснование формы аниона BrF_4^- в составе тетрафторобромата калия // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8-3. – С. 610–614 (0,3 п.л./0,2 п.л.)

4. **Ивлев С.И.**, Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Диаграмма состояния системы фторид калия–трифторид брома // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 38–41 (0,3 п.л./0,2 п.л.).

5. Соболев В.И. , Радченко В.Б. , **Ивлев С.И.**, Оствальд Р.В., Филимонов В.Д., Жерин И.И. Фторгалогенаты щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 44–49 (0,4 п.л./0,3 п.л.).

6. Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И., **Ивлев С.И.**, Соболев В.И. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия с использованием трифторида брома // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2/2. – С. 60–64 (0,3 п.л./0,2 п.л.).

7. Соболев В.И., **Ивлев С.И.**, Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Матыскин А.В. Разработка установки для создания осушенной атмосферы путем сорбции влаги воздуха на цеолите // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2/2. – С. 96-99 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

Материалы Всероссийских и международных конференций:

8. **Ivlev S.I.**, Shagalov V.V., Zherin I.I., Ostvald R.V., Kraus F., Woidy P. Crystal Structures of Cesium and Barium Fluorobromates (III) // 17th European Symposium on Fluorine Chemistry: Book of Abstracts, Paris, July 21-25, 2013. – Paris: Les Belles letters, 2013. – p. 273 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

9. **Ивлев С.И.** Исследование термической устойчивости тетрафтороброматов щелочных металлов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 11-13 мая, 2011 г. – Томск: ТПУ, 2011. – Т. 2. – С. 115–116 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

10. **Ивлев С.И.**, Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Исследование применения окислительного фторирования для вскрытия цирконийсодержащих материалов тетрафтороброматом калия // Цветные металлы: сборник докладов четвертого международного конгресса, Красноярск, 5-7 сентября, 2012 г. – Красноярск: Версо, 2012. – С. 220–223 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

11. **Ивлев С.И.**, Соболев В. И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В. Синтез и аналитическая диагностика тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов // Фторидные технологии: тезисы докладов второй всероссийской научно-практической конференции, Томск, 25-26 ноября, 2011 г. – Томск: ТПУ, 2011. – С. 57 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

12. **Ivlev S.I.**, Sobolev V.I., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I. Synthesis and analytical diagnostics of alkali and alkaline-earth metal fluorobromates(III) // 20th International Symposium on Fluorine Chemistry: Program & Abstracts, Kyoto, July 22-27, 2012. – Tokyo: Atomic Energy Society, 2012. – P. 107 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

Подписано в печать 14.10.2014. Тираж 100 экз.

Кол-во стр. 24. Заказ 43-14

Бумага офсетная. Формат А5. Печать RISO.

Отпечатано в типографии ООО «РауШ мбх»

Лицензия Серия ПД №12-0092 от 03.05.2001 г.

634034, г.Томск, ул. Усова 7, оф. 046.

Тел. 8-9528074686