

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Ивлев Сергей Иванович

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

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
д-р хим. наук, профессор  
Жерин И.И.

Томск – 2014

## Оглавление

Введение.....	5
1. Литературный обзор .....	12
1.1. Общая характеристика фторидов галогенов и их применение в современной химической технологии .....	12
1.2. Тетрафтороброматы щелочных металлов и методы их синтеза .....	18
1.2.1. Методы, основанные на использовании трифторида брома .....	19
1.2.2. Методы, основанные на использовании газообразного фтора .....	24
1.2.3. Прочие методы синтеза тетрафтороброматов.....	28
1.2.4. Синтез тетрафтороброматов с нетипичным содержанием трифторида брома .....	30
1.3. Свойства тетрафтороброматов щелочных металлов.....	33
1.3.1. Физические и механические свойства .....	34
1.3.2. Термодинамические свойства и термическая устойчивость .....	34
1.3.3. Сведения о кристаллических структурах .....	39
1.4. Применение тетрафтороброматов щелочных металлов .....	44
1.5. Выводы к главе 1 .....	46
2. Исследование процессов синтеза тетрафтороброматов.....	48
натрия, рубидия и цезия .....	48
2.1. Квалификация исходных веществ и методы их очистки для синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов .....	48
2.1.1. Фторид калия .....	48
2.1.2. Галогениды натрия, рубидия и цезия.....	49
2.1.3. Бром .....	52

2.1.4. Получение фтора .....	53
2.1.5. Синтез трифторида брома .....	53
2.2. Физико-химические основы процесса синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов из их галогенидов и жидкого трифторида брома.....	53
2.2.1. Описание методики синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов жидкофазным способом.....	54
2.2.2. Определение энтальпий образования тетрафтороброматов .....	56
рубидия и цезия .....	56
2.2.3. Определение растворимостей и энтальпий плавления тетрафтороброматов щелочных металлов.....	59
2.2.4. Определение теплоёмкостей тетрафтороброматов .....	62
рубидия и цезия .....	62
2.2.5. Расчёт энтропии и энергии Гиббса образования тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия.....	65
2.2.6. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия трифторида брома с хлоридами калия, рубидия и цезия .....	68
2.3. Физико-химические основы процесса синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов из их галогенидов и элементного фтора .....	71
2.3.1. Термодинамический расчёт процесса газофазного синтеза .....	72
2.3.2. Описание методики синтеза тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия из их бромидов и газообразного фтора .....	76
2.3.3. Исследование кинетических закономерностей процессов взаимодействия бромидов натрия, рубидия и цезия с .....	78
элементным фтором .....	78
2.4. Выводы к главе 2.....	88
Глава 3. Изучение свойств тетрафтороброматов щелочных металлов .....	90

3.1. Микроскопические исследования и определение основных физико-механических свойств тетрафтороброматов щелочных металлов .....	90
3.2. Исследование состава тетрафтороброматов натрия, цезия и рубидия.	93
3.2.1. Исследование элементного состава тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия .....	93
3.2.2. Результаты исследования фазового состава тетрафтороброматов щелочных металлов .....	97
3.3. Исследование термической устойчивости тетрафтороброматов рубидия и цезия .....	99
3.4. Кристаллографические исследования структур тетрафтороброматов щелочных металлов .....	103
3.4.1. Обоснование формы аниона $\text{BrF}_4^-$ в составе тетрафтороброматов щелочных металлов .....	103
3.4.2. Исследование кристаллической структуры.....	108
тетрафторобромата цезия .....	108
3.4.3. Исследование кристаллической структуры гептафтородибромата цезия $\text{CsBr}_2\text{F}_7$ .....	115
3.5. Выводы к главе 3 .....	120
4. Выводы .....	123
Список литературы .....	126

## Введение

Одним из наиболее интересных и перспективных направлений в технологии неорганических фторидов является химия галоидных соединений фтора. Подобно фтору фториды галогенов проявляют сильное окислительное действие и обладают уникальной способностью вступать в реакции с большинством неорганических соединений с образованием фторидов в высших степенях окисления. Важнейшей особенностью фторидов галогенов является то, что при нормальных условиях они находятся в конденсированном состоянии. Поэтому процессы фторирования можно осуществлять как в газовой, так и в жидкой фазах в чистом виде или в различных сочетаниях с другими фторирующими реагентами и растворителями при умеренных температурах и пониженных давлениях; эти факторы значительно облегчают их транспортировку, хранение и использование. Фториды галогенов являются ионизирующими растворителями и комплексообразователями, поэтому их применение позволяет получать не только простые фториды элементов, но и комплексные соединения с донорами и акцепторами фтора, а использование их в жидком состоянии позволяет в полной мере реализовать сочетание их свойств как фторирующих реагентов, комплексообразователей и растворителей. Совокупность указанных свойств фторидов галогенов делает их уникальными реагентами.

Фториды галогенов имеют ряд перспективных областей применения, одной из которых является переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Применение фторидов галогенов позволяет фторировать ОЯТ с получением уже на первой стадии гексафторида урана с последующим его отделением от большинства продуктов деления. Это исключает из схемы переработки ОЯТ несколько стадий, значительно сокращает её и существенно уменьшает объёмы жидких радиоактивных отходов. Фторидная

технология может быть использована для переработки любого типа ОЯТ, что позволяет ей занять важное место в ядерно-топливном цикле, удовлетворяющем современным требованиям и являющимся стратегическим направлением развития атомной энергетики РФ.

Важным направлением использования фторидов галогенов в ядерной энергетике является удаление твёрдых урансодержащих отложений из газовых центрифуг для разделения изотопов урана смесью  $\text{BrF}_3$  и  $\text{IF}_7$  в динамическом режиме, т.е. без остановки и демонтажа центрифуг. Способ разработан в Курчатовском институте (КИ) и к настоящему времени на Сибирском химическом комбинате совместно с КИ и ТПУ успешно проведена опытно-промышленная апробация способа удаления урансодержащих отложений из газовых центрифуг смесью паров  $\text{BrF}_3$  и  $\text{IF}_7$ .

Другим весьма перспективным направлением применения фторидов галогенов является их использование в технологии благородных металлов, где они могут быть применены в аналитической практике и при переработке различных материалов, содержащих благородные металлы от «кларкового» уровня до 100%. При определении благородных металлов в геологических пробах важнейшей проблемой является получение достоверных аналитических данных вследствие ультрамалых содержаний металлов в сочетании с неравномерностью их распределения в весьма трудноразлагаемых минеральных матрицах. Фториды галогенов – одни из немногих химических соединений, которые могут обеспечить высокую скорость и полноту окисления благородных металлов с минимальным числом химических стадий.

Однако работа с фторидами галогенов относится к классу опасных и предъявляет повышенные требования к технике безопасности и квалификации персонала. Поэтому в настоящее время в качестве альтернативы фторидам галогенов рассматривается возможность использования тетрафтороброматов щелочных металлов – соединений с

общей формулой  $\text{MeBrF}_4$ , представляющих собой комплексные соединения щелочных металлов и одного из представителей фторидов галогенов – трифторида брома. Эти вещества являются относительно инертными при нормальных условиях и проявляют окислительные свойства только при нагревании, что выгодно их отличает от трифторида брома. Этот фактор обуславливает возможность их безопасного хранения, использования и транспортировки, что играет особенно важную роль при промышленном применении.

Тетрафтороброматы щелочных металлов не уступают в окислительной способности трифториду брома (а в некоторых случаях и превосходят его). Предыдущие исследования показали эффективность использования тетрафтороброматов для вскрытия упорных геологических проб и индивидуальных благородных элементов с возможностью последующего перевода их в раствор. Однако недостаточность сведений о физико-химических свойствах тетрафтороброматов щелочных металлов, а также о реакциях взаимодействия с различными классами химических соединений, значительно сдерживает их применение и производство.

В связи с этим исследование свойств тетрафтороброматов, методов их синтеза и перспективных областей применения является актуальной задачей.

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.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

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 ( $\Delta_f H^\circ$ ,  $S^\circ$ ,  $C_p^\circ$ ,  $\Delta_m H^\circ$ ) тетрафтороброматов щелочных металлов.
- Проведены термодинамические расчёты ( $\Delta G^\circ$ ,  $\ln K_p$ ) 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 ( $\Delta G^\circ$ ,  $\ln K_p$ ) 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  $\text{CsBrF}_4$  и гептафтородибромата цезия  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$ : 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  $\text{CsBrF}_4$  и гептафтородибромата цезия  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$ , 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 тетрафторброматов щелочных металлов.
2. Пространственная конфигурация аниона  $[\text{BrF}_4]^-$  в составе тетрафторброматов щелочных металлов.
3. Типы кристаллических решёток, число формульных единиц, пространственные группы, параметры элементарных ячеек и координаты атомов в ячейках  $\text{CsBrF}_4$  и  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$ .

**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 Междунар. сиб. сем. «INTERSIBFLUORINE». – Томск, 2008; XIV Междунар. научно-практич. конф. «Современные техника и технологии». – Томск, 2008; XV Междунар. научно-практич. конф. «Современные техника и технологии». – Томск, 2009; X Всеросс. научно-практич. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2009; Всеросс. научно-практич. конф. «Фторидные технологии». – Томск, 2009; I Междунар. Росс.-Каз. конф. «Химия и

химическая технология». – Томск, 2011; XII Всеросс. научно-практич. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2011; VIII Междунар. конф. «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2011; XVIII Междунар. конф. по химич. термодинамике. – Самара, 2011; XX International Symposium on Fluorine Chemistry. – Kyoto, Japan, 2012; IV Междунар. конгресс «Цветные металлы». – Красноярск, 2012; XIX Всеросс. науч. конф. «ВНКСФ». – Архангельск, 2013; XVII European Symposium on Fluorine Chemistry. – Paris, France, 2013.

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 7 статьях в 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 цитируемой литературы, состоящего из 128 источников. Материал работы изложен на 137 страницах, включая 40 рисунков и 34 таблицы.

## 1. Литературный обзор

### 1.1. Общая характеристика фторидов галогенов и их применение в современной химической технологии

Вещества класса фторидов галогенов представляют собой бинарные соединения хлора, брома или иода с фтором с общей формулой  $\text{HalF}_n$ . Из восьми известных соединений ( $\text{BrF}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ) трифторид хлора, трифторид брома и пентафторид иода являются коммерчески значимыми, остальные соединения представляют исключительно научный интерес и часто образуются в качестве примесей при их синтезе [1].

Являясь производными элементарного фтора, фториды галогенов сохраняют присущие ему окислительные свойства и способность вступать в реакции со многими органическими и неорганическими соединениями, а в некоторых случаях и превосходят его по интенсивности взаимодействия. Поскольку все применяющиеся в промышленности фториды галогенов являются жидкостями при нормальных условиях, то вследствие этого неоспоримым их преимуществом является возможность проведения процессов окислительного фторирования при умеренных температурах и давлениях в конденсированном состоянии [2]. Некоторые физико-химические свойства фторидов галогенов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства фторидов галогенов [1–3]

Свойство	$\text{BrF}$	$\text{BrF}_3$	$\text{BrF}_5$	$\text{ClF}$	$\text{ClF}_3$	$\text{ClF}_5$	$\text{IF}_5$	$\text{IF}_7$
Температура плавления, °С	-33	8,8	-60,6	-155,6	-76,3	-103	8,5	4,5
Температура кипения, °С	20	125,7	40,9	-100,1	11,75	-13,1	102	5,5
Плотность, г/мл	–	2,803 <sup>a</sup>	2,463 <sup>b</sup>	1,620 <sup>b</sup>	1,825 <sup>b</sup>	1,790 <sup>b</sup>	3,252 <sup>a</sup>	2,669 <sup>a</sup>

Свойство	BrF	BrF <sub>3</sub>	BrF <sub>5</sub>	ClF	ClF <sub>3</sub>	ClF <sub>5</sub>	IF <sub>5</sub>	IF <sub>7</sub>
Энтальпия образования газа при 25 °С, кДж/моль	-58,5	-255,4	-443,9	-56,4	-164,5	-254,6	-839,3	-961,0
Удельная теплота плавления, кДж/моль	–	12,01	5,66	–	7,60	–	11,21	–
Удельная теплота испарения, кДж/моль	–	42,8	30,6	20,1	27,50	22,21	35,92	24,7

<sup>a</sup> при 25 °С; <sup>b</sup> при температуре кипения; <sup>в</sup> при 20 °С

Ниже кратко приведены основные характеристики и ссылки на работы, посвящённые изучению некоторых свойств индивидуальных фторидов галогенов.

*Монофторид брома* – красное или красно-коричневое вещество, чрезвычайно неустойчивое и быстро разлагающееся на бром и высшие фториды брома, вследствие чего определение его физико-химических свойств весьма затруднено [2,4,5]. В литературе могут быть найдены сведения о характеристиках спектра поглощения данного соединения в УФ- и видимой области [1].

*Трифторид брома* – бесцветная жидкость, однако коммерчески доступный BrF<sub>3</sub> представляет собой жидкость янтарного или красного цвета вследствие присутствия брома в качестве примеси [2,6]. Молекула трифторида брома имеет искажённую Т-образную форму [7,8]. В литературе имеются сведения о спектрах поглощения BrF<sub>3</sub> в ИК- [7,9,10], УФ- и видимой области [1], а также данные о зависимости равновесного давления паров от температуры [11].

*Пентафторид брома* – бесцветная жидкость при нормальных условиях. Молекула пентафторида брома по форме представляет собой тетрагональную пирамиду [3]. В литературе присутствуют сведения о

значении индекса рефракции данного соединения [12], а также о спектрах поглощения в ИК- [13,14], УФ- и видимой области [1] и значениях равновесного давления паров в зависимости от температуры [15].

*Монофторид хлора* – бесцветный газ, который может быть сконденсирован в бледно-жёлтую жидкость, образующую при дальнейшем охлаждении бесцветные кристаллы. В литературе приводятся данные по исследованию спектра поглощения газообразного ClF в ИК-области, а также результаты КР-спектроскопии вещества в жидком состоянии [16]. Также в литературе имеются данные по поглощению излучения в УФ- и видимой области [1,2] и зависимость равновесного давления паров от температуры [15]. Помимо прочего, присутствуют сведения о равновесиях в системе ClF–ClF<sub>3</sub>–F<sub>2</sub> [17].

*Трифторид хлора* – бледно-жёлтая жидкость либо бесцветный газ в зависимости от температуры. При охлаждении образует бесцветные кристаллы, которые при –82,66 °С претерпевают полиморфное превращение [15]. В литературе имеется достаточно большое количество данных о физико-химических свойствах данного соединения: ИК- и КР-спектры [9,10,18,19], спектры поглощения в УФ- и видимой области [1], равновесные давления паров [20], вязкость и поверхностное натяжение в жидком состоянии [21], значения плотности [22], а также сведения о равновесии в системе ClF<sub>3</sub>–Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub> [15].

*Пентафторид хлора* – бесцветный газ при нормальных условиях. В литературе для данного соединения имеются сведения о спектрах поглощения в ИК- [14,18], УФ- и видимой области [1], значениях давления насыщенных паров [23], а также спектрах КР для жидкого и газообразного состояний [14,18].

*Пентафторид иода* – жидкость соломенного цвета. В литературе присутствуют сведения о его поглощении в ИК-области, спектрах КР для

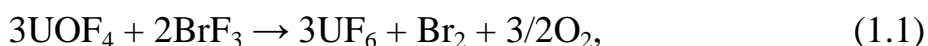
жидкого и газообразного состояний [24–26], а также равновесных давлениях паров при ряде температур [27,28].

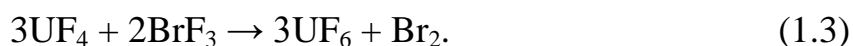
*Пентафторид иода* – бесцветная жидкость. В литературных источниках присутствуют сведения о давлениях паров данного соединения [24], а также ИК- и КР-спектры вещества в газообразном состоянии [26].

Следует отметить, что большой вклад в развитие методов синтеза, а также в детальное исследование свойств отдельных фторидов галогенов внесли сотрудники кафедры ХТРЭ Томского политехнического университета:  $\text{ClF}_3$  [29],  $\text{BrF}_3$  и  $\text{BrF}_5$  [6],  $\text{IF}_5$  и  $\text{IF}_7$  [30].

Все фториды галогенов проявляют сильные окислительные свойства при взаимодействии со многими неорганическими и органическими материалами. Трифторид хлора по реакционной способности приближается к элементному фтору; все остальные фториды галогенов могут быть расположены в следующей последовательности по убыванию окислительных свойств:  $\text{ClF}_5 > \text{ClF}_3 > \text{BrF}_5 > \text{IF}_7 > \text{ClF} > \text{BrF}_3 > \text{IF}_5 > \text{BrF}$ . Однако несмотря на более низкую в ряде процессов реакционную способность по сравнению с фтором, фториды галогенов обладают важным преимуществом: их можно хранить и применять в виде жидкостей или сжиженных газов в стальных контейнерах, причём без необходимости работы с высоким давлением [1,2].

Вследствие своей высокой химической активности фториды галогенов к настоящему времени обладают довольно ограниченной областью применения, однако в большинстве таких случаев подходящей альтернативы им не существует. Одной из таких областей применения являются процессы перевода урана, входящего в состав ядерного топлива, в форму гексафторида [1,2,31], в том числе при очистке газовых центрифуг от отложений, где могут успешно применяться трифторид хлора, а также трифторид и пентафторид брома [32–34]. Реакции, соответствующие этим процессам, протекают следующим образом [32]:

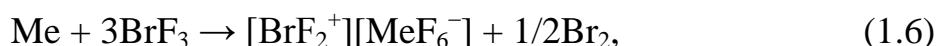
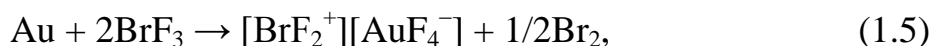




Помимо этого, на сегодняшний день трифторид брома и трифторид хлора применяются в нефтегазовой отрасли для подземной резки вышедших из строя буров и застрявших в скважинах газо- и нефтепроводах [1,35]. Также трифторид хлора и трифторид брома применяются в качестве низкотемпературных агентов для травления в полупроводниковой промышленности [36,37].

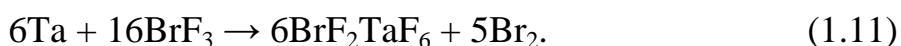
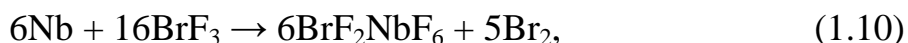
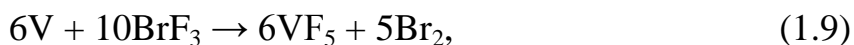
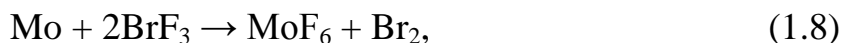
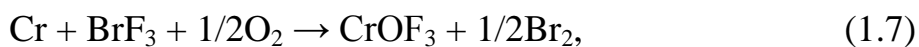
Следует отметить, что в ряде работ исследователи отмечают особую значимость трифторида брома среди представителей всего ряда фторидов галогенов [38–40]. Это связано прежде всего с тем, что температурный интервал его нахождения в жидком состоянии достаточно велик (8,8–125,7 °С), что делает его наиболее удобным соединением для работы как в лабораториях, так и в промышленности.

Исследования химических свойств трифторида брома, а именно: изучение его взаимодействия с различными элементами и соединениями, проводились в разное время. Все они показывают, что, даже не являясь самым сильным окислителем в ряду фторидов галогенов, окислительной способности трифторида брома достаточно для перевода многих соединений во фториды в высших степенях окисления. Так в обзорной работе [39] сообщается, что  $\text{BrF}_3$  способен количественно окислять всю группу благородных металлов в большинстве геологических проб. Реакции, описывающие данные процессы, имеют вид:





Также с трифторидом брома интенсивно взаимодействуют такие устойчивые металлы, как хром, молибден, ванадий, ниобий и тантал [2,41,42]:



Однако несмотря на очевидные преимущества, применение трифторида брома не лишено недостатков. Одним из них является небольшая скорость перевода ряда материалов в высшие фториды, причём увеличение температуры для ускорения реакций ограничено температурой кипения  $\text{BrF}_3$ , что в ряде случаев недостаточно [39]. Кроме того, определённая летучесть и высокая токсичность трифторида брома (ПДК 2,5 мг/м<sup>3</sup> в пересчёте на фтор), разрушающее действие при попадании на кожные покровы, а также взрыво- и пожароопасность при контакте с органическими материалами и водой [2,43] значительно повышают требования к технике безопасности и квалификации персонала, работающего с ним.

Вследствие этого в настоящее время в качестве альтернативы трифториду брома предлагается использовать его производные – соединения класса тетрафтороброматов металлов – вещества, сохраняющие окислительные и фторирующие свойства трифторида брома, но лишённые многих его недостатков. Однако недостаточность сведений о свойствах тетрафтороброматов, их возможностях и ограничениях сдерживает их применение даже в исследовательских лабораториях.

Существующие методы синтеза тетрафтороброматов, а также имеющиеся в литературе сведения об их свойствах, приведены в следующем разделе данной работы.

## 1.2. Тетрафтороброматы щелочных металлов и методы их синтеза

К тетрафтороброматам щелочных металлов относятся соединения с общей формулой  $MeBrF_4$  (где  $Me$  – щелочный металл), являющиеся солями соответствующих кислот и оснований Льюиса: фторида металла и трифторида брома соответственно. Соединения этого класса при нормальных условиях представляют собой твёрдые вещества с низким равновесным давлением паров трифторида брома. Они устойчивы в сухом воздухе и проявляют фторирующие и окислительные свойства, присущие трифториду брома, при конгруэнтном или инконгруэнтном плавлении (в зависимости от катиона металла), что значительно облегчает работу с ними, а также их хранение и транспортировку [40,44,45].

Литературный обзор различных источников показывает, что в зависимости от выбора фторирующего агента все известные на сегодняшний день методы синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов могут быть разделены на три группы:

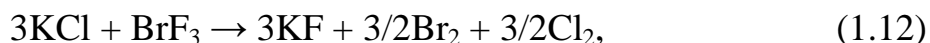
- Методы, основанные на проведении прямой реакции комплексообразования с участием трифторида брома. Как правило, в качестве исходного соединения металла в этой группе методов выступают их галогениды (обычно фториды либо хлориды). Однако имеются сообщения об успешном синтезе тетрафтороброматов с использованием других солей (в том числе, оксо-соединений) металлов.
- Методы, основанные на использовании газообразного фтора. В этой группе методов трифторид брома образуется на одной из промежуточных стадий синтеза, поэтому исходными соединениями для синтеза могут выступать только бромиды щелочных металлов.
- Прочие методы, к которым относятся реакции с малораспространёнными фторирующими агентами, либо реакции, в

которых тетрафтороброматы щелочных металлов получают в качестве побочных продуктов в составе смесей, трудно поддающихся разделению.

Далее в этом разделе будут подробно рассмотрены существующие методы синтеза в каждой из упомянутых подгрупп.

### 1.2.1. Методы, основанные на использовании трифторида брома

Первые упоминания о возможности образования соединений-аддуктов при реакции фторидов щелочных металлов с трифторидом брома встречаются в работе Шарпа и Эмелеуса [44]. Так, при проведении реакции хлорида калия с избытком трифторида брома, которая, по их предположению, должна была идти по заместительному механизму:

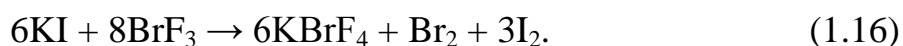
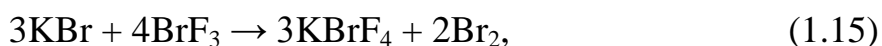


они отметили, что по окончании реакции часть избытка трифторида брома продолжала оставаться в системе даже несмотря на применение высокого вакуума. Исходя из полученных данных, они сделали вывод, что при протекании указанной выше реакции образуется новое, ранее не изученное соединение состава  $\text{KBrF}_4$  по аналогии с известным к тому времени тетрахлороиодатом калия  $\text{KICl}_4$  [46]. Таким образом, с учётом сделанного вывода Шарп и Эмелеус предложили следующую схему протекания реакции взаимодействия хлорида калия с трифторидом брома:



Проведённый ими процесс синтеза заключался в следующем [44]. Навеска осушенного хлорида калия массой ~0,5 г помещалась в кварцевый сосуд, в который далее по каплям приливали большой избыток трифторида брома. По окончании реакции сосуд вместе с содержимым нагревали до 120 °С, выдерживали в таком состоянии несколько минут и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. После этого сосуд подключали к

кварцевой ловушке, охлаждаемой жидким воздухом, и вакуумировали, при этом избыток трифторида брома испарялся из реакционного сосуда и конденсировался в кварцевой ловушке. Процесс вакуумной дистилляции продолжался до практически постоянной массы реакционного сосуда, после чего продукт извлекали и анализировали. По аналогичной методике Шарпом и Эмелеусом были получены навески  $\text{KBrF}_4$  с использованием фторида, бромида и иодида калия в качестве исходных веществ по следующим схемам:



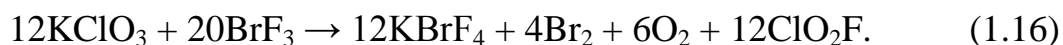
При этом отмечается, что в случае контакта  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$  с трифторидом брома реакция протекает весьма бурно с выделением свободных брома и иода. В случае же проведения реакции с фторидом калия процесс взаимодействия внешне никак не проявляется за исключением роста температуры реакционной смеси. Во всех случаях было отмечено получение продукта одного и того же фазового состава.

Также авторы приводят весьма ограниченные данные о попытках синтеза тетрафтороброматов остальных металлов щелочной группы. Так, сообщается, что ни хлорид, ни фторид лития не взаимодействуют с трифторидом брома. При попытке синтезировать тетрафторобромат натрия  $\text{NaBrF}_4$  из хлорида натрия было отмечено образование соединения состава  $\text{NaF} \cdot 0,97\text{BrF}_3$ , что было объяснено присутствием в конечном продукте небольшой примеси фторида натрия. В случае исследования взаимодействия  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  были получены продукты неопределённого состава, соотношение металла, брома и фтора в которых зависело от температуры и времени вакуумной отгонки избытка трифторида брома [44].

Исследования других авторов, последовавшие вскоре после открытия возможности комплексообразования между фторидами щелочных металлов и

трифторидом брома, указали на принципиальную возможность синтеза тетрафтороброматов из ряда других соединений [2,47–50].

Например, в работе [47] подробно описан способ синтеза  $\text{KBrF}_4$  из хлората калия и трифторида брома по реакции:



Данную реакцию предложено осуществлять в аппарате из кварцевого стекла с подключенным к нему каскадом вымораживающих ловушек. Согласно разработанной методике авторы работы [47] помещали в охлаждаемую жидким воздухом кварцевую колбу 1–2 г хлората калия и 4–5 мл замороженного трифторида брома. Аппарат вакуумировали и сразу заполняли азотом до абсолютного давления 30–40 мм рт. ст. После этого аппарат нагревали до комнатной температуры для инициирования реакции. Летучие продукты конденсировали в серии вымораживающих ловушек, охлаждённых до температур  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  и  $-190\text{ }^\circ\text{C}$ , в то время как тетрафторобромат калия получался в остатке в исходном реакторе. Следует отметить, что этот способ не рассматривался авторами работы в качестве метода синтеза  $\text{KBrF}_4$ ; целью данной методики было получение хлорилфторида  $\text{ClO}_2\text{F}$ , а тетрафторобромат калия рассматривался как побочный продукт.

По аналогичной схеме в качестве исходных соединений могут использоваться некоторые другие оксо-соли щелочных металлов, например, фосфаты, сульфаты, сульфиты, персульфаты и другие [50]. Однако способы синтеза тетрафтороброматов с применением таких соединений менее предпочтительны по сравнению с применением фторидов, поскольку для их реализации требуется больший расход трифторида брома, а также в зависимости от конкретной оксо-соли может потребоваться стадия разделения конечных продуктов.

С ростом интереса исследователей к соединениям класса тетрафтороброматов общая схема синтеза, разработанная Шарпом и

Эмелеусом, была уточнена и доработана в 1950–1970 годах [2,51]. В частности, для синтеза тетрафторобромата калия предлагалось использовать трифторид брома, очищенный вакуумной дистилляцией от основных примесей – таких, как бром, пентафторид брома, фторид водорода и нелетучие фториды металлов. В процессе дистилляции авторы работы [51] рекомендовали отбирать в никелевый сосуд фракцию, кипящую при 95–95,5 °С (250 мм рт. ст.) и представляющую собой жидкость бледно-жёлтого цвета. В случае, если трифторид брома требовалось хранить какое-то время перед синтезом  $\text{MeBrF}_4$ , то непосредственно перед реакцией его дистиллировали ещё раз.

Реакцию синтеза, согласно работе [51], необходимо было проводить также в никелевом сосуде путём растворения навески фторида калия в 10% избытке трифторида брома с последующим удалением непрореагировавшего  $\text{BrF}_3$  под вакуумом при 130 °С.

Также в этот период времени, помимо совершенствования лабораторного синтеза  $\text{KBrF}_4$ , были предприняты успешные попытки получить тетрафтороброматы натрия, рубидия и цезия. Так, первые выводы о возможности образования фазы  $\text{NaBrF}_4$  в продуктах взаимодействия  $\text{NaF}$  и  $\text{BrF}_3$ , опубликованные в работе [44], получили подтверждение в последующих работах по изучению растворимости фторидов металлов в трифториде брома [52], термехимии неорганических фторидов [53] и термической устойчивости комплексных соединений трифторида брома [54]. Существование  $\text{RbBrF}_4$  методом рентгенофазового анализа было впервые доказано в работе [55] и дополнительно подтверждено в работах [52,54,56–58]. С использованием аналогичных методик была подтверждена возможность синтеза тетрафторобромата цезия из солей цезия (как правило, фторида или хлорида) и трифторида брома [52,54,58,59], в том числе с использованием безводного фторида водорода в качестве растворителя [60]. Однако следует отметить, что в ряде случаев (особенно это касается синтеза

RbBrF<sub>4</sub> и CsBrF<sub>4</sub>) авторами указанных работ не проводилось строгое обоснование наличия в продуктах именно тетрафтороброматов металлов; образование соединений такого состава подразумевалось исходя из аналогии реакций синтеза с процессами образования тетрафторобромата калия, подтверждёнными ранее Шарпом и Эмелеусом [44,49,50].

Следующий этап развития (1990–2000 годы) группы методов синтеза тетрафтороброматов с использованием жидкого BrF<sub>3</sub> связан с совершенствованием способов отвода теплоты, образующейся в ходе реакции. Один из наиболее эффективных на сегодняшний день лабораторных методов теплоотвода разработан в Институте неорганической химии СО РАН под руководством Земскова С.В. и Митькина В.Н. [61], успешно применён в ряде работ по вскрытию упорных рудных материалов и благородных элементов [39,62–64] и подробно исследован применительно к синтезу KBrF<sub>4</sub> в диссертации [38]. Суть данного метода состоит в добавлении в реактор синтеза слоя инертного теплоносителя, в роли которого могут быть применены легкокипящие фторхлоруглероды либо перфторуглероды. Тепло, выделяющееся в ходе экзотермической реакции образования того или иного тетрафторобромата, отводится за счёт испарения инертного теплоносителя. Такой подход позволяет уменьшить сложность аппарата для лабораторного синтеза тетрафтороброматов благодаря отсутствию необходимости монтажа стационарной системы охлаждения реактора и упрощения общей схемы его устройства.

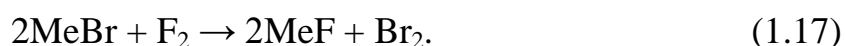
В целом следует отметить, что рассматриваемый метод синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, упоминающийся в современной литературе под термином «жидкофазный метод синтеза», обладает рядом как преимуществ, так и недостатков [38,45]. Неоспоримым достоинством данной методики является простота аппаратного оформления и отсутствие необходимости использования специального оборудования. Также следует отметить высокую степень выхода тетрафтороброматов и отсутствие их

загрязнения побочными продуктами. К недостаткам жидкофазного метода синтеза можно отнести необходимость работы с жидким трифторидом брома, который, несмотря на доступность, представляет опасность для работающего с ним персонала при отсутствии необходимой квалификации. Именно этот недостаток можно считать основным фактором, сдерживающим в течение долгого времени интерес к данному классу соединений как в промышленности, так и у многих представителей мирового научного сообщества.

### 1.2.2. Методы, основанные на использовании газообразного фтора

Данная группа методов основана на принципиальной возможности синтеза тетрафторброматов щелочных металлов при взаимодействии их бромидов с газообразным фтором.

Впервые в литературе на особенности такого взаимодействия указали Бодэ и Клеспер в работах [65–67]. В экспериментах с навесками бромидов калия, рубидия и цезия, пропуская над ними ток газообразного фтора, они заметили, что масса конечного продукта превышает теоретически рассчитанную массу согласно стандартной схеме замещения:



Однако на данном этапе они сделали неверный вывод о том, что такое превышение массы является свидетельством образования перфторидов щелочных металлов состава  $\text{MeF}_3$ , что далее помешало им правильно интерпретировать полученные результаты.

Верное объяснение наблюдениям Бодэ и Клеспера было дано в работе исследователей научной лаборатории Лос-Аламоса [68] и позже подтверждено Бодэ при тщательном повторении своих экспериментов [69]. Было отмечено, что прямое фторирование галогенидов калия, рубидия и цезия в диапазоне температур 15–250 °С приводит к образованию



соответствующих тетрафторогалогенатов. На примере бромида щелочного металла данный процесс может быть описан следующей схемой:



Подтверждение состава получаемых продуктов было проведено авторами работы [68] посредством анализа газов, выделяющихся при разложении тетрафтороброматов, методом ИК-спектроскопии, а также исследованием твёрдого остатка с помощью рентгенофазового анализа. Также отмечается, что вследствие высокой экзотермичности процесса взаимодействия локальные температуры в зоне реакции могут превосходить температуры разложения соответствующих тетрафтороброматов, в результате чего конечный продукт может быть несколько загрязнён примесью фторида металла. Помимо прочего, локальный перегрев объясняет тот факт, что продукты, как правило, получают в виде плотных спеков.

Полноценное исследование рассматриваемого метода синтеза, получившего в литературе название «газофазный метод», на примере тетрафторобромата калия было проведено в Томском политехническом университете; по результатам исследования написана диссертация [38], а также опубликован ряд работ [45,70–72].

Так, в работе [38] показано, что наиболее благоприятным для синтеза тетрафторобромата калия с использованием газофазного метода является температурный интервал 70–160 °С. Методика исследования заключалась в следующем. В специальный никелевый реактор помещали навеску бромида калия (~1 г), после чего реактор нагревали до заданной температуры. Далее в аппарат подавали газообразный фтор, предварительно очищенный от примеси фторида водорода, с массовым расходом 14 г/ч. Текущие значения массы навески и температуры в реакторе регистрировались с помощью специального программного обеспечения и выводились на ПК. Полученные в ходе экспериментов графические зависимости массы образца от времени при некоторых температурах представлены на рисунке 1.1.

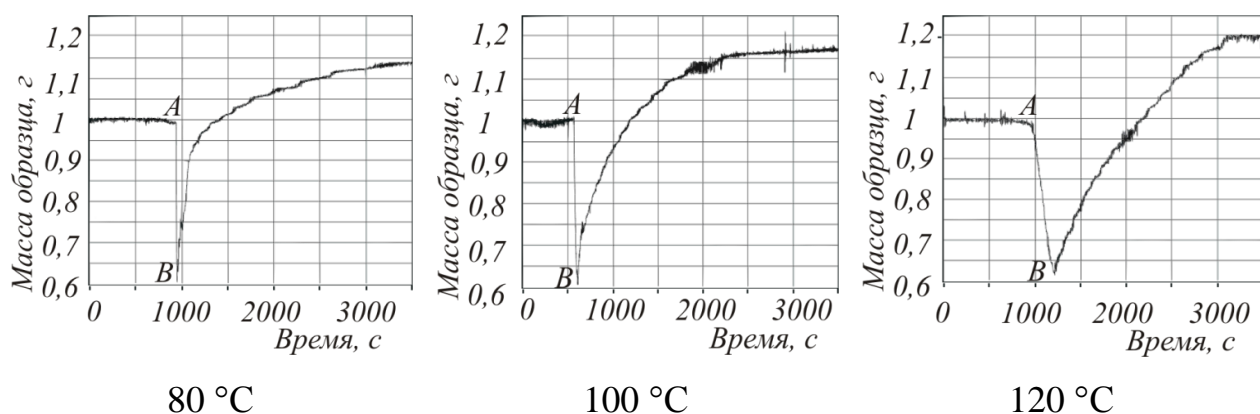


Рис. 1.1. Изменение массы навески KBr во времени при взаимодействии с газообразным фтором [38]

Автором указанной работы дается следующее объяснение эффектам, наблюдаемым на кривой зависимости массы от времени. В начальный момент времени масса навески остаётся неизменной, что объясняется отсутствием фтора в реакторе синтеза.

После выдержки реактора в течение некоторого времени до достижения теплового равновесия в аппарат подают газообразный фтор с заданным расходом. В результате взаимодействия фтора с навеской KBr в первоначальный момент (точка А на рисунке 1.1) происходит резкое падение массы навески. Этот эффект объясняется тем, что на данном этапе в системе преимущественно протекают следующие реакции:



Отмечается, что минимальное значение массы на полученных зависимостях (до ~60% от исходной массы) не соответствует теоретически рассчитанному значению  $(M_{\text{KF}}:M_{\text{KBr}}) \cdot 100\% = (58,1:119,0) \cdot 100\% = 48,82\%$ , что объясняется параллельностью протекания процессов, приводящих к уменьшению массы навески, с процессом образования  $\text{KBrF}_4$ , ответственным за рост массы.

В точке В (рисунок 1.1) скорость изменения массы навески становится равна нулю, после чего уменьшение массы сменяется её увеличением. В

данной точке заканчивается процесс превращения бромида калия в его фторид и далее единственным процессом, ответственным за изменение массы, остаётся синтез  $\text{KBrF}_4$  из  $\text{KF}$  и  $\text{BrF}_3$ . Непосредственно процессу образования  $\text{KBrF}_4$  предшествует ряд реакций в газовой фазе. Так, выделяющийся монофторид брома может вступить во взаимодействие с фтором:



либо с бромидом калия в твёрдой фазе:



Бром, присутствующий в газовой фазе, также взаимодействует с фтором, образуя при этом преимущественно трифторид брома:



который, в свою очередь, взаимодействует с фторидом калия, завершая цепочку реакций синтеза тетрафторобромата калия [38]:



Сравнительное влияние температуры на суммарную реакцию синтеза представлено на рисунке 1.2.

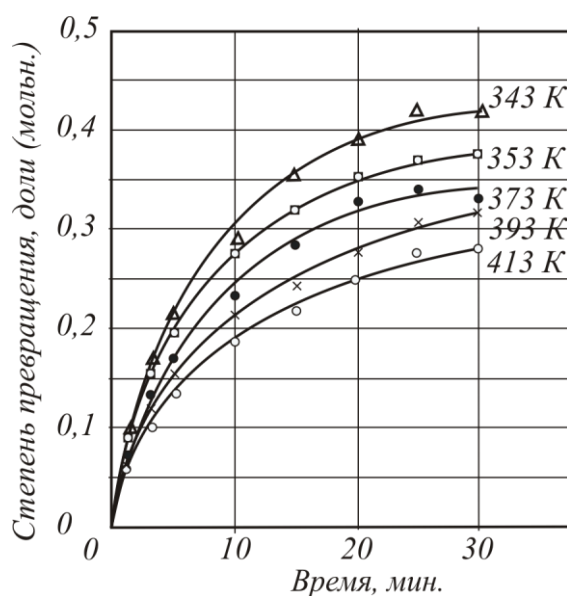


Рис. 1.2. Зависимость степени превращения  $\text{KBr}$  в  $\text{KBrF}_4$  от времени [38]

Среди побочных реакций в данном методе синтеза принято выделять образование пентафторида брома:



и его взаимодействие с фторидом калия:



Однако исходя из исследования, приведённого в работе [68], следует, что эти реакции не являются доминирующими и не вносят заметный вклад в образование твёрдого продукта.

Значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, определённые для случая синтеза  $\text{KBrF}_4$  в тонком слое, составили:

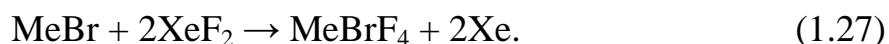
$$E_a = 17 \text{ кДж/моль} \quad k_0 = 2,84 \cdot 10^{-6}.$$

В целом, группа методов синтеза тетрафтороброматов металлов с использованием газообразного фтора обладает рядом положительных и отрицательных сторон, отмеченных в литературе [38,45]. Положительной стороной, благодаря которой эта группа методов в последнее время представляет интерес для научного сообщества, является отсутствие прямой необходимости работы с трифторидом брома в жидком состоянии, опасность обращения с которым в значительной мере останавливала исследователей от изучения этого класса соединений. Кроме того, замена жидкого трифторида брома на газообразный фтор позволяет значительно более плавно регулировать интенсивность взаимодействия, а возможность организации разбавления фтора инертным газом позволяет также устранить локальные перегревы в аппаратах синтеза. Из отрицательных сторон газофазного метода отмечается более сложное конструктивное исполнение реактора синтеза, а также загрязнённость конечного продукта фторидом калия.

### 1.2.3. Прочие методы синтеза тетрафтороброматов

Среди методов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, не получивших широкого распространения и представляющих исключительно

научный интерес, следует выделить реакцию, основанную на взаимодействии бромидов металлов с фторидом ксенона(II) [54,73]. Согласно этому способу взаимодействие протекает по следующей схеме:



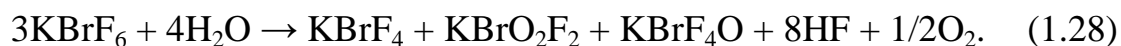
В работе [54] данный процесс проводили следующим образом. Навески бромидов щелочных металлов и дифторида ксенона помещали в герметичный никелевый автоклав, нагретый до 250 °С, и выдерживали смесь в таком режиме в течение 0,5–1,5 ч. Содержание  $\text{XeF}_2$  брали исходя из 20% избытка от стехиометрического количества. По окончании реакции непрореагировавший избыток  $\text{XeF}_2$  удаляли при 150 °С. Также авторы особо отмечают, что смесь реагентов необходимо помещать в автоклав без предварительного перемешивания для предотвращения преждевременной инициации реакции.

Отмечается, что данный метод пригоден для синтеза тетрафтороброматов калия, рубидия и цезия. При попытке синтеза тетрафторобромата натрия путём взаимодействия бромида натрия с дифторидом ксенона был получен продукт состава  $3\text{NaF} \cdot \text{BrF}_3$ , представляющий собой индивидуальную фазу, не содержащую примесей  $\text{NaF}$  и  $\text{NaBrF}_4$  [54]. Продукт аналогичного состава также был получен ранее путём сорбции газообразного трифторида брома на фториде натрия [74].

В целом, следует отметить, что способ синтеза тетрафтороброматов с участием дифторида ксенона не получил распространения в связи с высокой стоимостью  $\text{XeF}_2$  и его ограниченной доступностью для лабораторий.

В работах Гиллеспи и Спеккенса [75,76], посвящённых исследованию фтористых соединений пятивалентного брома, отмечается возможность образования тетрафторобромата калия в реакциях с участием бромилфторида  $\text{BrO}_2\text{F}$ , бромозилфторида  $\text{BrOF}_3$ , а также соединений, содержащих комплексные анионы  $[\text{BrF}_6]^-$ ,  $[\text{BrF}_2\text{O}_2]^-$ ,  $[\text{BrF}_4\text{O}]^-$  и некоторые другие. Так, например, тетрафторобромат калия может быть получен в качестве одного из

продуктов при мягком гидролизе  $\text{KBrF}_6$  в 0,1-молярном растворе воды в ацетонитриле с последующей отгонкой растворителя под вакуумом:



Данный класс реакций изначально не рассматривался в качестве способа целенаправленного синтеза  $\text{KBrF}_4$  и не получил распространения в связи с образованием продукта, состоящего из нескольких кристаллических фаз, не поддающихся разделению.

#### 1.2.4. Синтез тетрафтороброматов с нетипичным содержанием трифторида брома

В ряде работ отмечается, что фазовый состав тетрафтороброматов щелочных металлов может зависеть от выбранного способа и условий их синтеза, и в конечном продукте могут отмечаться фазы с соотношением  $\text{MeF}:\text{BrF}_3$  ( $\text{Me}$  – щелочной металл), отличающимся от 1:1. Единственным соединением, для которого пока не обнаружено возможных отклонений от указанного соотношения является тетрафторобромат калия  $\text{KBrF}_4$  [38].

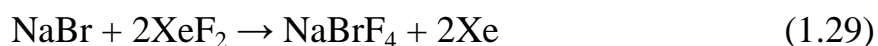
Первое отклонение соотношения при синтезе тетрафторобромата натрия было отмечено Шарпом и Эмелеусом [44] и определено, как  $\text{NaF}:\text{BrF}_3=1:0,97$ . Данное отклонение было объяснено ими неполным протеканием реакции и образованием продукта в виде  $\text{NaBrF}_4$  с небольшой примесью  $\text{NaF}$ , что было также подтверждено рентгенофазовыми исследованиями [54].

Однако позднее была отмечена возможность образования соединения состава  $3\text{NaF}\cdot\text{BrF}_3$  (или  $\text{Na}_3\text{BrF}_6$ ) при медленной адсорбции паров трифторида брома на порошке фторида натрия [74]. В указанной работе для исследования брали навеску  $\text{NaF}$  массой ~100 мг и помещали её в никелевый реактор, в котором при 110 °С поддерживалась атмосфера трифторида брома с давлением 15 мм рт. ст. В результате сорбции  $\text{BrF}_3$  масса навески

увеличивалась на ~105 мг. Далее посредством химического и рентгенофазового анализа авторами было установлено, что полученное соединение образует отдельную фазу, отличную от NaF и NaBrF<sub>4</sub>, и состав данной фазы может быть описан соотношением 3NaF·BrF<sub>3</sub>.

В работах [77,78] приводится дополнительное подтверждение образования фазы состава Na<sub>3</sub>BrF<sub>6</sub> путём исследования скоростей и характера процессов сорбции и десорбции трифторида брома на фториде натрия при различных температурах и давлениях. Показано, что данная фаза является термически неустойчивой: заметное разложение начинается уже при 140 °С [74], а при 250 °С полное время превращения Na<sub>3</sub>BrF<sub>6</sub> в NaF составляет менее 30 минут [78].

Другой способ образования фазы Na<sub>3</sub>BrF<sub>6</sub> вместо ожидаемого тетрафторобромата натрия приводится в работе [54]. Авторами данной работы показано, что при использовании дифторида ксенона XeF<sub>2</sub> в качестве фторокислителя для бромида натрия образуется продукт состава 3NaF·BrF<sub>3</sub>. При попытке проведения реакции

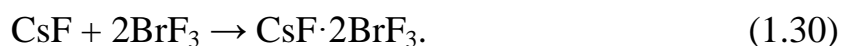


была получена смесь неоднородных продуктов, взвешенных в жидком трифториде брома. После вакуумной отгонки BrF<sub>3</sub> и химического анализа твёрдых продуктов было обнаружено, что их состав соответствует приведённому выше соотношению. Дополнительных попыток исследования, за исключением определения параметров кристаллической решётки соединения (гексагональная установка,  $a = 8,259(3)$ ,  $c = 10,375 \text{ \AA}$  [54]), не предпринималось.

В ряде работ [78,79] опубликованы исследования, указывающие на возможность образования соединения состава 2NaF·BrF<sub>3</sub> посредством постепенной термической десорбции трифторида брома. Состав продукта на различных стадиях десорбции устанавливался методами химического анализа и массовыми расчётами, однако следует отметить, что строгого

обоснования существования отдельной фазы, а не смеси  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_3\text{BrF}_6$  и  $\text{NaBrF}_4$ , в работах не приводится.

Первое упоминание о возможности образования кристаллических тетрафтороброматов с повышенным содержанием трифторида брома приводится в работе Суховерхова В.Ф. с сотрудниками [60]. При исследовании свойств тройной системы  $\text{BrF}_3\text{--CsF--HF}$  они отметили, что при определённых концентрациях фторида водорода (а именно, если концентрация  $\text{HF}$  лежит в диапазоне 0–16,02%) и наличии достаточного количества трифторида брома в системе может протекать следующая реакция:



Авторы отмечают, что полученное ими соединение  $\text{CsF} \cdot 2\text{BrF}_3$  (или  $\text{CsBrF}_4 \cdot \text{BrF}_3$ ), ранее не описанное в литературе, конгруэнтно растворяется во фториде водорода и может быть выделено в чистом виде кристаллизацией из насыщенного раствора. Данное соединение кристаллизуется в виде крупных прозрачных кристаллов, обладающих сильной анизотропией. Кристаллы  $\text{CsF} \cdot 2\text{BrF}_3$  устойчивы в сухом воздухе при комнатной температуре, однако сохраняют высокую реакционную способность, присущую тетрафторобромату цезия  $\text{CsBrF}_4$ , при контакте с рядом материалов. Индивидуальность фазы  $\text{CsF} \cdot 2\text{BrF}_3$  и её отличие от  $\text{CsBrF}_4$  были подтверждены методом ИК-спектроскопии [60].

Более подробное изучение тетрафтороброматов щелочных металлов с повышенным содержанием трифторида брома приводится в работе Штейна [58]. В этой работе показана возможность синтеза соединений вида  $\text{RbF} \cdot 2\text{BrF}_3$ ,  $\text{RbF} \cdot 3\text{BrF}_3$ ,  $\text{CsF} \cdot 3\text{BrF}_3$ , а также полученного ранее Суховерховым [60] соединения состава  $\text{CsF} \cdot 2\text{BrF}_3$ .

Так, на примере производных тетрафторобромата цезия приведена следующая методика их получения с использованием в качестве исходного соединения  $\text{CsBrF}_4$ , приготовленного по описанным в литературе методам.



Применение тетрафторобромата цезия вместо его фторида объясняется более мягким протеканием взаимодействия с  $\text{BrF}_3$ . Навеска тетрафторобромата помещается в сапфировую кювету, содержащую избыток трифторида брома. Описание устройства кюветы приводится в работе [80]. Содержимое кюветы нагревается и перемешивается до полного растворения навески. Соединение  $\text{CsF} \cdot 3\text{BrF}_3$  кристаллизуется из раствора трифторида брома при его охлаждении до  $23\text{ }^\circ\text{C}$ . Избыток  $\text{BrF}_3$  отгоняется в несколько стадий до массы продукта, соответствующей соотношению  $\text{CsF}:\text{BrF}_3=1:3$ . Продукт представляет собой сросшиеся кристаллы жёлтого цвета с температурой плавления  $\sim 41\text{ }^\circ\text{C}$  [58].

Для получения тетрафторобромата состава  $\text{CsF} \cdot 2\text{BrF}_3$  Штейн нагревал полученный выше продукт до  $115\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$  и после его плавления откачивал избыток трифторида брома до массы, соответствующей соединению состава  $\text{CsF}:\text{BrF}_3=1:2$ . Полученный продукт представляет собой кристаллы бледно-жёлтого цвета (что находится в противоречии с работой Суховерхова [60]) и имеет температуру плавления  $\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ . Доказательства индивидуальности полученных фаз, а также исследование некоторых особенностей их строения, выполнены методами ИК- и КР-спектроскопии. В частности, показано, что в соединениях состава  $\text{MeF} \cdot 2\text{BrF}_3$  молекулы трифторида брома, соединяясь между собой мостиковым атомом фтора, образуют плоский анион  $\text{Br}_2\text{F}_7^-$ , однако более точные выводы Штейну сделать не удалось вследствие ограниченной информации, доступной для получения методами колебательной спектроскопии [58].

### 1.3. Свойства тетрафтороброматов щелочных металлов

Анализ литературных данных, касающихся физико-химических свойств тетрафтороброматов щелочных металлов, показывает, что, за исключением тетрафторобромата калия, сведения о свойствах

представителей данного класса соединений весьма ограничены. Далее в этом разделе будет проведён анализ данных об их основных физико-химических свойствах, известных к настоящему времени.

### 1.3.1. Физические и механические свойства

Конкретные значения свойств этой группы для большинства тетрафтороброматов в литературе отсутствуют. Сообщается, что все тетрафтороброматы щелочных металлов являются твёрдыми веществами белого цвета с выраженной кристаллической структурой [38,44,54].

Помимо этого, для случая  $\text{KBrF}_4$  в литературе также упоминаются некоторые конкретные значения физических величин, представленные в таблице 1.2 [38].

Таблица 1.2 – Некоторые физические и механические характеристики порошка  $\text{KBrF}_4$ , полученного жидкофазным методом.

Свойство	Значение
Средний размер частиц, мм	0,25
Истинная плотность, $\text{г/см}^3$	$3,0 \pm 0,05$
Насыпная плотность	$0,75 \pm 0,05$
Удельная поверхность по методу Товарова, $\text{м}^2/\text{г}$	$0,312 \pm 0,05$
Удельная поверхность по методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	$0,319 \pm 0,02$

### 1.3.2. Термодинамические свойства и термическая устойчивость

Первые попытки определения термодинамических характеристик тетрафтороброматов щелочных металлов описаны в работах Ричардса и Вульфа [53,81]. Для определения энтальпий образования тетрафтороброматов натрия и калия авторы указанной работы проводили измерения теплоты, выделяющейся при взаимодействии  $\text{MeF}$  и  $\text{BrF}_3$ , а также

теплоты растворения соответствующих тетрафтороброматов в трифториде брома. Все измерения проводились в металлическом калориметре большого объёма, размещённом в термостате. Далее, вычисляя разность найденных теплот взаимодействия и растворения, авторы определяли теплоту, относящуюся непосредственно к реакции соответствующего фторида металла с трифторидом брома, которая выступала основой для расчёта энтальпии образования тетрафтороброматов. Полученные значения составили  $-964,3$  кДж/моль и  $-933,9$  кДж/моль для  $\text{KBrF}_4$  и  $\text{NaBrF}_4$ , соответственно.

Другой подход к определению значения энтальпии образования тетрафторобромата калия, основанный на методике [82], предложен в работе [38]. Определение теплового эффекта реакции взаимодействия фторида калия с трифторидом брома проводилось в двух тефлоновых реакторах различного объёма, что помогало снизить ошибки измерения, связанные с аппаратным оформлением эксперимента. Непосредственно эксперименты проводились в трёхкомпонентной системе, состоящей из трифторида брома, фторида калия и инертного фреона-113. В результате протекания экзотермической реакции синтеза часть фреона испарялась. Далее по массе испарившегося фреона и известному значению теплоты его испарения определялось значение теплового эффекта реакции, из которого рассчитывали энтальпию образования  $\text{KBrF}_4$ . Среднее значение в серии нескольких экспериментов составило  $-967,5$  кДж/моль при температуре  $33$  °С, что с некоторым допущением было принято за значение стандартной энтальпии образования.

В таблице 1.3 сведены известные к настоящему времени значения энтальпий образования и растворения тетрафтороброматов щелочных металлов [38,53].

Таблица 1.3 – Энтальпии образования и растворения тетрафтороброматов натрия и калия

Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
NaBrF <sub>4</sub>	-933,9	3,8
KBrF <sub>4</sub>	-964,3 [53] -967,5 [38]	1,46

Экспериментальные данные по определению значений других термодинамических функций (энтропии образования, энергии Гиббса, теплоёмкости) в литературе отсутствуют. В работе [38] проводился расчёт энтропии образования и теплоёмкости тетрафторобромата калия с использованием эмпирических методов. Так, значение  $S_{f,298}^{\circ}$  было определено по методу Герца [83] с эмпирическим коэффициентом, рекомендуемым для использования в расчётах элементов и неорганических соединений. Расчёт значения теплоёмкости KBrF<sub>4</sub> проводился по эмпирическому методу Ивановой [83,84]. Следует отметить, что в работе [38] не приводится каких-либо оценок точности либо достоверности полученных значений.

В ряде работ также приводятся данные по термической устойчивости тетрафтороброматов щелочных металлов и связанным с ней величинам. Так, в работе Шефта, Мартина и Катца [51] приводятся результаты исследования зависимости давления паров трифторида брома на KBrF<sub>4</sub> от температуры. Определение проводилось в никелевом аппарате с подключенным к нему никелевым диафрагменным манометром. Температура аппарата поддерживалась на уровне не ниже 130 °С во избежание конденсации паров трифторида брома на внутренней поверхности. Полученная авторами зависимость в области температур 130–330 °С хорошо описывается следующей зависимостью:

$$\lg P = 3,38 - 890 / T, \quad (1.31)$$

где  $P$  – давление паров трифторида брома, мм рт. ст.;

$T$  – температура в реакторе, К.

В работе сообщается, что в точке, соответствующей температуре 330 °С, наблюдается излом зависимости, что было объяснено инконгруэнтным плавлением тетрафторобромата калия. Для сравнения авторами приводятся два значения давления паров в двух температурных точках: при 158 °С давление паров трифторида брома равно 20 мм рт. ст.; при 356 °С значение давления составляет 90 мм рт. ст. [52].

Аналогичное исследование проводилось в работах [74,78] для соединения  $3\text{NaF}\cdot\text{BrF}_3$ . Полученная авторами зависимость давления  $\text{BrF}_3$  от температуры была описана выражением [78]:

$$\ln P = (30,198 \pm 0,181) - (12698,4 \pm 78,5) / T, \quad (1.32)$$

где  $P$  – давление паров трифторида брома, мм рт. ст.;

$T$  – температура в реакторе, К.

Результаты сравнительного анализа термической устойчивости тетрафтороброматов щелочных металлов приводятся в работе [54]. На каждой из термогравиметрических кривых авторами выделяется две стадии разложения навески: «медленная», в ходе которой теряется 5–10% трифторида брома, и «быстрая», по окончании которой улетучивается весь оставшийся  $\text{BrF}_3$ . Отмечается, что на стадии интенсивного разложения тетрафтороброматов термогравиметрические кривые имеют сложный вид, а соответствующие эффекты на дифференциальных термических кривых асимметричны, что, по предположению авторов, указывает на возможность наложения нескольких процессов. В целом авторы отмечают, что термическая устойчивость тетрафтороброматов щелочных металлов возрастает при переходе от  $\text{NaBrF}_4$  к  $\text{CsBrF}_4$ , что находится в соответствии с известными для комплексных фторидов зависимостями [85]. Полученные авторами сводные данные представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Термическая устойчивость тетрафтороброматов щелочных металлов [54]

Соединение	Температура плавления, °С	Медленное разложение, °С	Быстрое разложение, °С	Точка макс. скорости разложения, °С
NaBrF <sub>4</sub>	260	220–280	280–340	320
KBrF <sub>4</sub>	260	140–400	400–560	480
RbBrF <sub>4</sub>	240	180–550	550–610	600
CsBrF <sub>4</sub>	210	140–550	550–700	620

Следует отметить, что полученные в данной работе значения температур плавления тетрафторобромата натрия и тетрафторобромата калия находятся в противоречии со значениями, полученными в ряде других источников [38,51,86].

Детальное описание процессов, происходящих при термическом разложении KBrF<sub>4</sub>, приводится в работе [38]. Полученная в указанной работе дериватограмма показана на рисунке 1.3.

В работе приводится следующее описание эффектов, представленных на дериватограмме. Первый эндотермический эффект при 190 °С соответствует полиморфному переходу бифторида калия KF·HF (справочное значение температуры перехода 196,6 °С [87]), присутствующего в системе вследствие частичного гидролиза KBrF<sub>4</sub> с выделением HF.

Эндотермический эффект при 253,55 °С отнесён к полиморфному переходу KBrF<sub>4</sub>, однако это предположение не подтверждено вследствие экспериментальных затруднений. Пик с вершиной при температуре 317,4 °С соответствует плавлению тетрафторобромата калия (начало плавления при ~284 °С), что согласуется с данными работы [51], но противоречит публикации [54].

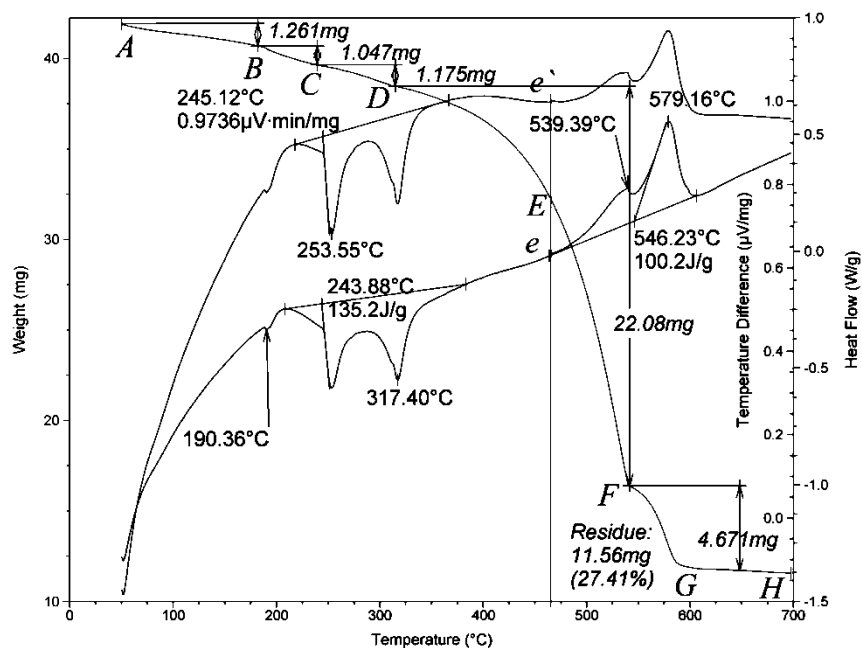


Рис. 1.3. Дериватограмма разложения  $\text{KBrF}_4$  в атмосфере азота [38]

Экзотермический тепловой эффект при температуре  $539,39^\circ\text{C}$  обусловлен взаимодействием материала тиглей (графит) с выделяющимся при разложении  $\text{KBrF}_4$  трифторидом брома. Последний экзотермический эффект с вершиной при температуре  $579,16^\circ\text{C}$  объясняется деструкцией образовавшегося фторполимера на поверхности тиглей. Возможность разложения углеродных фторполимеров с выделением теплоты подтверждается данными, приведёнными в работе [88].

Подробных данных о характере термического разложения тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия в литературе не обнаружено.

### 1.3.3. Сведения о кристаллических структурах

При исследовании комплексобразования в растворах фторидов щелочных металлов в трифториде брома Шарп и Эмелеус сообщили о предпринятых попытках исследовать структуру образующихся тетрафтороброматов методом порошковой дифракции [44]. Однако вследствие того, что порошки тетрафтороброматов взаимодействовали с материалом капилляров, конкретных выводов (за исключением

доказательства отсутствия исходных фторидов в продуктах) им сделать не удалось.

Первой успешной попыткой определения кристаллической структуры тетрафторобромата калия можно считать кристаллографическое исследование Сигеля [89]. Автор сообщает, что вследствие быстрого разрушения кристаллов  $\text{KBrF}_4$  в капиллярах из полихлортрифторэтилена получить какую-либо достоверную информацию о структуре методом дифракции на монокристалле не удалось. В случае использования поликристаллического образца для исследования дифракции рентгеновских лучей Сигелю удалось проиндексировать полученную дифрактограмму; в ходе индексирования была выбрана тетрагональная кристаллическая решётка с параметрами:

$$a = 6,162 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad c = 11,081 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

Далее Сигель приводит следующие особенности индексирования рефлексов на дифрактограмме. Для всех рефлексов:  $h + k + l = 2n$ ; для рефлексов вида  $0kl$ :  $k, l = 2n$  либо  $k + l = 2n$ ; для рефлексов вида  $hk0$ :  $h + k = 2n$ , для рефлексов вида  $hhl$ :  $l = 2n$ , для рефлексов вида  $h00$ :  $h = 2n$ , для рефлексов вида  $00l$ :  $l = 2n$ . Также было отмечено присутствие ряда рефлексов с нечётным значением параметра  $l$ , однако их максимумы совпадали либо лежали в непосредственной близости от примесных линий. Этот факт, а также отсутствие точной информации о рефлексах вида  $0kl$ , не позволили Сигелю однозначно определить пространственную группу  $\text{KBrF}_4$ , что затруднило дальнейшее решение кристаллической структуры. Методом проб и ошибок Сигель сделал верный вывод о типе пространственной группы  $I4/mcm$  и расположил атомы калия и брома в особых точках кристаллической решётки таким образом, чтобы их расположение наиболее точно описывало существующую дифракционную картину. Вследствие малого вклада атомов фтора в рассеяние рентгеновских лучей их расположение выбиралось из предположения, что они должны координироваться вокруг атома брома в



некой характерной конфигурации, причём длина связи Br–F должна быть примерно равна значению 1,78 Å (длина связи в молекуле BrF<sub>3</sub>). Таким образом, Сигель предположил, что атомы фтора должны быть тетраэдрически расположены вокруг атомов брома; тогда окончательные позиции атомов будут следующими [89]:

4 атома К в позициях 0, 0, 0; 0, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 1/2.

4 атома Br в позициях 0, 1/2, 1/4; 0, 1/2, 3/4; 1/2, 0, 1/4; 1/2, 0, 3/4.

16 атомов F в общей позиции группы  $I4/mcm$  ( $x = 0,161$ ;  $z = 0,147$ ).

Принципиально другое мнение относительно координации атомов фтора вокруг атома брома высказали Слай и Марш [90]. Руководствуясь теорией гибридизации атомных орбиталей, они предположили, что если в ионе BrF<sub>4</sub><sup>-</sup> атом брома находится в состоянии sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-гибридизации, то его формой должен быть плоский квадрат с двумя неподелёнными электронными парами, проходящими перпендикулярно его плоскости. Таким образом, оставаясь в пределах пространственной группы  $I4/mcm$  и изменив позиции атомов калия и брома, Слай и Марш предложили следующую кристаллическую структуру KBrF<sub>4</sub> с плоской координацией иона BrF<sub>4</sub><sup>-</sup> [90]:

4 атома К в позициях 0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4; 1/2, 1/2, 3/4; 1/2, 1/2, 1/4.

4 атома Br в позициях 0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2.

16 атомов F в общей позиции группы  $I4/mcm$  ( $x = 0,152$ ;  $z = 0,880$ ).

Однако, как признают сами авторы работы, так и Сигель в ответном сообщении [91], из данных рентгеновской дифракции на поликристаллическом образце невозможно сделать достоверный вывод о правильном типе структуры KBrF<sub>4</sub>, поскольку оба предложенных варианта одинаково хорошо описывают наблюдаемую дифракционную картину.

Для разрешения полученного противоречия Эдвард и Джонс предложили использовать данные дифракции нейтронов на поликристаллическом образце [92]. Поскольку коэффициенты рассеяния нейтронов для всех типов атомов в составе KBrF<sub>4</sub> примерно одинаковы, то

благодаря 4-кратному количественному преобладанию атомы фтора должны дать наибольший вклад в наблюдаемую интенсивность дифракции. Исследования проводили в нейтронном потоке, монохроматизированном при 1,04 Å, в политетрафторэтиленовых кюветах при комнатной температуре. Полученные рефлексы были проиндексированы в тетрагональной установке аналогично предыдущим работам [89,90], причём на полученной дифрактограмме примесных линий замечено не было. В целом авторами отмечается, что структура с плоской координацией хорошо согласуется с экспериментом в отличие от структуры с тетраэдрической координацией [92].

В целом, несмотря на убедительное экспериментальное обоснование формы аниона в составе  $\text{KBrF}_4$ , в дальнейшем различными авторами предпринимаются дополнительные попытки доказательства той или иной конфигурации. Так, в работе Кристи и Шака [59] применены методы ИК- и КР-спектроскопии для анализа внутренних колебаний иона  $\text{BrF}_4^-$  в составе тетрафторобромата калия. Анализ полученных результатов показал, что ионы  $\text{BrF}_4^-$  должны представлять собой либо плоский квадрат (симметрия  $D_{4h}$ ), либо плоский прямоугольник (симметрия  $D_{2h}$ ). Помимо этого в указанной работе приводятся результаты аналогичного исследования для тетрафторобромата цезия  $\text{CsBrF}_4$ . Отмечается, что, несмотря на схожесть колебательных спектров,  $\text{CsBrF}_4$  и  $\text{KBrF}_4$  проявляют различные свойства при дифракционном исследовании, что, вероятно говорит о принципиальном различии их кристаллических структур, однако в узлах их решёток могут находиться ионы  $\text{BrF}_4^-$  одинаковой формы.

О кристаллической структуре тетрафторобромата рубидия некоторые сведения можно найти в работах немецких исследователей [56,57]. В указанных работах сообщается, что в узлах решётки находятся изолированные плоские квадраты ионов  $\text{BrF}_4^-$ , однако нетипичное расположение атомов калия и брома (отличное от тетрафторобромата калия),

а также отсутствие описания процедуры решения кристаллической структуры ставит под сомнение степень достоверности приведённых результатов.

Последнее из известных кристаллографических исследований тетрафтороброматов щелочных металлов приводится в работе [54]. В ней авторами проведена съёмка дифрактограмм всего ряда тетрафтороброматов щелочных металлов, их индексирование, а также сравнение с ранее известными литературными данными. Отмечается, что тетрафтороброматы натрия, калия и рубидия изоструктурны друг другу и индексируются в объёмно-центрированной тетрагональной установке; тип решётки тетрафторобромата цезия – примитивная тетрагональная установка. Позиции атомов в узлах кристаллической решётки  $\text{NaBrF}_4$  и  $\text{RbBrF}_4$  определялись исходя из их изоструктурности  $\text{KBrF}_4$ .

В таблице 1.5 показаны сводные данные по типам решёток тетрафтороброматов щелочных металлов, приведённые в работе [54].

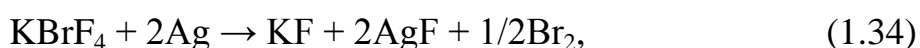
Таблица 1.5 – Параметры элементарных ячеек тетрафтороброматов щелочных металлов [54]

Соединение	Параметры решётки, Å		$c/a$	Объём ячейки, Å <sup>3</sup>	Литература
	$a$	$c$			
$\text{NaBrF}_4$	5,762(3)	10,327(5)	1,79	342,9	[54]
$\text{KBrF}_4$	6,192(5)	11,108(7)	1,79	425,9	[54]
	6,162(2)	11,081(2)	1,80	420,7	[89]
	6,170	11,10	1,80	422,6	[55]
$\text{RbBrF}_4$	6,401(3)	11,538(7)	1,80	472,7	[54]
	6,320	11,50	1,82	459,3	[55]
$\text{CsBrF}_4$	9,828(3)	7,166(5)	0,729	692,2	[54]

#### 1.4. Применение тетрафтороброматов щелочных металлов

В настоящее время в научной и патентной литературе отсутствуют сведения о промышленном или ином коммерческом применении тетрафтороброматов щелочных металлов, однако обзор последних публикаций указывает на интерес учёных к использованию этого класса реагентов в лабораторном синтезе и научных исследованиях.

Возможные и перспективные области применения тетрафтороброматов металлов связаны с исследованиями их химических свойств, и одной из широко изучаемых областей является его применение в аналитической химии благородных металлов [39,61–64]. Исследования на примере  $\text{KBrF}_4$  показали, что тетрафтороброматы щелочных металлов способны быстро и количественно переводить благородные элементы и их соединения в комплексные фториды, удобные для дальнейшей работы. Так, в работе [39] показано, что вскрытие навесок благородных элементов может проводиться в виде металлических гранул (2–3 мм) или стружки (1–5 мм) в температурном интервале 300–400 °С и при времени взаимодействия 30–80 минут. В качестве лабораторной посуды для проведения вскрытия рекомендуется применение устойчивых к тетрафтороброматам стеклоуглеродных тиглей марок СУ-1000 или СУ-2000. Реакции взаимодействия благородных элементов с тетрафтороброматом калия могут быть описаны следующими схемами [39]:



Отмечается, что степень перевода металлов в окисленное состояние за одну стадию при использовании  $KBrF_4$  составила для платины 99,71–100%, для золота 99,94–100%, для палладия 99,82–100%, для родия 99,85–100%, для иридия 99,03–100% и для рутения 99,87–100% [39].

Помимо подготовки сырья для определения металлов, в литературе сообщается о возможности количественного анализа содержания кислорода в оксидных пробах. Изначально для этой цели предлагалось применение трифторида брома [93], однако вследствие обнаружения аналогичного свойства тетрафтороброматов замещать весь кислород на фтор [2,94], их применение выглядит более перспективно. Следует отметить, что в работе [94] приводятся предположения о составе продуктов взаимодействия оксидов металлов (циркония, гафния и РЗЭ) с тетрафтороброматами, а именно сообщается об образовании фторидных комплексов, однако точный их состав определён не был.

Также перспективной областью с точки зрения применения тетрафтороброматов щелочных металлов являются процессы, связанные с переработкой облучённого ядерного топлива [31]. В ряде исследований, посвящённых изучению взаимодействия соединений урана с трифторидом брома, отмечались недостатки применения  $BrF_3$  и высказывались предположения о перспективности замены этого соединения на альтернативные фторокислители, в том числе тетрафтороброматы щелочных металлов [32,95,96]. В частности, из данных исследований известно, что трифторид брома является реагентом, который достаточно эффективно может переводить уран в шестивалентное состояние, в котором последний представляет собой гексафторид  $UF_6$ , позволяющий достаточно легко отделить уран от большинства сопутствующих соединений. Предполагается, что тетрафторобромат калия при термическом разложении с выделением трифторида брома сможет стать эффективной и более безопасной заменой

$\text{BrF}_3$  [96], однако следует отметить, что фактических исследований на эту тематику не проводилось.

### 1.5. Выводы к главе 1

В проведённом литературном обзоре рассмотрены основные характеристики фторидов галогенов как эффективных неорганических фторокислителей. Показано особое положение трифторида брома, являющееся следствием его отличительных физико-химических свойств, выявлены недостатки и ограничения, связанные с применением фторидов галогенов и являющиеся причиной для рассмотрения тетрафтороброматов щелочных металлов в качестве альтернативы  $\text{BrF}_3$ . Проведён обзор способов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, проанализированы литературные источники по исследованию свойств тетрафтороброматов, а также рассмотрены основные области возможного их применения.

Исходя из перечисленного, можно сделать следующие выводы о современном состоянии химии и технологии тетрафтороброматов:

1. Двумя основными способами синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов являются жидкофазный и газофазный методы, различающиеся выбором фторирующего агента. Однако существующие исследования большей частью посвящены изучению особенностей синтеза  $\text{KBrF}_4$ ; сведения о характере реакций по получению тетрафтороброматов остальных металлов щелочной группы практически отсутствуют.
2. В литературе отсутствуют значения термодинамических функций тетрафтороброматов рубидия и цезия, а также детальные сведения об их термической устойчивости, характере разложения и температурах плавления.

3. У исследователей до сих пор нет единого мнения о пространственной конфигурации аниона  $\text{BrF}_4^-$  в составе тетрафтороброматов. Также для случая тетрафторобромата цезия отсутствуют данные о его кристаллической структуре.
4. В существующих исследованиях уделено мало внимания исследованиям свойств тетрафтороброматов с повышенным содержанием трифторида брома, которые могли бы рассматриваться в качестве перспективных лабораторных источников трифторида брома.
5. Сведения о характере взаимодействия ряда химических соединений с тетрафтороброматами щелочных металлов основаны исключительно на предположении о схожести химических свойств тетрафтороброматов с трифторидом брома, что может проявляться не во всех типах реакций.

В связи с этим целью настоящих исследований является определение особенностей синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, определение отсутствующих в литературе, но важных с точки зрения науки и технологии свойств, а также поиск закономерностей изменения этих свойств в пределах группы щелочных металлов.

## **2. Исследование процессов синтеза тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия**

В настоящей главе приведены результаты исследования процессов синтеза тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия с использованием двух основных методов: жидкофазного и газофазного.

### **2.1. Квалификация исходных веществ и методы их очистки для синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов**

Для синтеза тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия по двум указанным методикам в качестве исходных соединений выступали следующие соли: NaF, NaBr, RbCl, RbBr, CsCl, CsBr. Исходным соединением для синтеза тетрафторобромата калия, использованного для дальнейших исследований некоторых физико-химических свойств тетрафтороброматов (глава 3), применялся фторид калия KF. В качестве фторирующего агента выступал либо газообразный фтор, либо трифторид брома, полученный реакцией прямого синтеза из элементов. Ниже приводятся описание и способы подготовки указанных веществ к экспериментам.

#### **2.1.1. Фторид калия**

Исходным соединением для синтеза  $\text{KBrF}_4$  выступал фторид калия, товарной формой которого является 2-водный гидрат  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) по ГОСТ 20848-75 [97]; паспортная характеристика его представлена в таблице 2.1. Процесс дегидратации исходного соединения проводился в две стадии согласно методике, предложенной в работе [38]. На этапе предварительной сушки при температуре 220 °С в поддонах, футерованных полиэтилентерефталатом, удаляли до 98% воды. Далее спек измельчали до



средней крупности частиц менее 0,3 мм и прокачивали при температуре 400 °С в стальных кюветах до прекращения изменения массы.

Таблица 2.1 – Паспортная характеристика  $KF \cdot 2H_2O$  согласно [97]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля $KF \cdot 2H_2O$ , %, не менее	99,5
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,002
Кислотность в пересчёте на $KF$ , %, не более	Отсутствует
Щёлочность в пересчёте на $KOH$ , %, не более	0,05
Массовая доля хлоридов, %, не более	0,002
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,005
Массовая доля железа, %, не более	0,0005
Массовая доля свинца, марганца и меди, %, не более	0,001
Массовая доля кремния, %, не более	0,004

### 2.1.2. Галогениды натрия, рубидия и цезия

Для синтеза тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия использовались их соединения  $NaF$ ,  $NaBr$ ,  $RbCl$ ,  $RbBr$ ,  $CsCl$ ,  $CsBr$  квалификации не ниже «ч.д.а.». Поскольку все перечисленные соединения являются негигроскопичными веществами, а указанные формулы соединений являются также и товарными формами, то процедур дополнительной обработки не требовалось. Тем не менее, для удаления следов сорбированной влаги все галогениды перед использованием прокачивали при температуре 350 °С в течение часа. В таблицах 2.2–2.7 приведены паспортные характеристики применяемых соединений с указанием нормативных документов.

Таблица 2.2 – Паспортная характеристика NaF согласно [98]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля NaF, %, не менее	99
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,02
Массовая доля кислоты в пересчёте на HF, %, не более	0,03
Массовая доля щёлочи в пересчёте на Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %, не более	0,10
Массовая доля хлоридов, %, не более	0,002
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,01
Массовая доля железа, %, не более	0,002
Массовая доля свинца, марганца и меди, %, не более	0,001
Массовая доля кремния, %, не более	0,01

Таблица 2.3 – Паспортная характеристика NaBr согласно [99]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля NaBr, %, не менее	99,2
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,01
Массовая доля хлоридов, %, не более	0,1
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,01
Массовая доля железа, %, не более	0,0001
Массовая доля свинца, марганца и меди, %, не более	0,0005
Массовая доля кальция, %, не более	0,001

Таблица 2.4 – Паспортная характеристика RbCl согласно [100]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля RbCl, %, не менее	99,5
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,04
Массовая доля железа, %, не более	0,005

Наименование показателя	Значение
Массовая доля калия, %, не более	0,05
Массовая доля натрия, %, не более	0,05
Массовая доля тяжёлых металлов, %, не более	0,005
Массовая доля цезия, %, не более	0,05

Таблица 2.5 – Паспортная характеристика RbBr согласно [101]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля RbBr, %, не менее	99,2
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,05
Массовая доля железа, %, не более	0,005
Массовая доля калия, %, не более	0,05
Массовая доля натрия, %, не более	0,05
Массовая доля тяжёлых металлов, %, не более	0,005
Массовая доля цезия, %, не более	0,1

Таблица 2.6 – Паспортная характеристика CsCl согласно [102]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля CsCl, %, не менее	99,5
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,05
Массовая доля железа, %, не более	0,005
Массовая доля калия, %, не более	0,05
Массовая доля натрия, %, не более	0,05
Массовая доля тяжёлых металлов, %, не более	0,005
Массовая доля рубидия, %, не более	0,05

Таблица 2.7 – Паспортная характеристика CsBr согласно [103]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля CsBr, %, не менее	99
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,05
Массовая доля железа, %, не более	0,01
Массовая доля калия, %, не более	0,1
Массовая доля натрия, %, не более	0,05
Массовая доля тяжёлых металлов, %, не более	0,005
Массовая доля рубидия, %, не более	0,05

### 2.1.3. Бром

В настоящей работе бром, необходимый для синтеза трифторида брома, соответствовал квалификации «ч.». Краткая паспортная характеристика вещества представлена в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Паспортная характеристика Br<sub>2</sub> согласно [104]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля Br <sub>2</sub> , %, не менее	99,3
Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,002
Массовая доля органических веществ, %, не более	0,02
Массовая доля сульфатов, %, не более	Не нормируется
Массовая доля хлоридов, %, не более	0,1
Массовая доля иода, %, не более	Не нормируется

Поскольку товарный бром может содержать некоторое количество влаги, то перед синтезом трифторида брома его подвергали экстракционной осушке с помощью серной кислоты по методике, описанной в работе [105]. При выполнении этой операции помимо удаления влаги также происходит

очистка брома от хлоридов и органических веществ. Общее содержание влаги после осушки составляет не более 0,01%.

#### 2.1.4. Получение фтора

Фтор получали электролизом расплава  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  в среднетемпературной области (90–100 °С). В качестве электролита выступало соединение  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ , расплав которого разлагается по схеме:



Фтор, получаемый таким методом, загрязнён парами фторида водорода, для очистки от которых применялась сорбция на таблетках фторида натрия. Также вследствие коррозии материала анода (уголь электродный) во фторе могли присутствовать незначительные количества фторуглеродов, которые, являясь чрезвычайно инертными соединениями, не влияли на ход экспериментов.

#### 2.1.5. Синтез трифторида брома

Трифторид брома синтезировали взаимодействием жидкого брома с пропускаемым через него газообразным фтором с последующей дистилляционной очисткой полученного продукта. Подробно данная методика описана в работе [106]. Согласно указанной методике чистота полученного трифторида брома составляла не менее 99,5% масс.

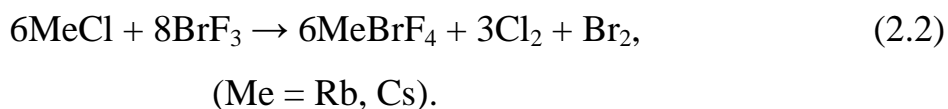
### 2.2. Физико-химические основы процесса синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов из их галогенидов и жидкого трифторида брома

В настоящем разделе приведены результаты исследований основных термодинамических и кинетических закономерностей процессов синтеза

тетрафтороброматов щелочных металлов. Поскольку в ходе литературного поиска было отмечено отсутствие данных о значениях термодинамических функций для  $\text{RbBrF}_4$ ,  $\text{CsBrF}_4$  и, частично, для  $\text{NaBrF}_4$  и  $\text{KBrF}_4$ , то также приводятся расчётные и экспериментальные значения ряда величин и способы их нахождения.

### 2.2.1. Описание методики синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов жидкофазным способом

Для синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов была применена методика, основанная на жидкофазном способе получения  $\text{KBrF}_4$  из  $\text{KF}$  и  $\text{BrF}_3$  [38,39,64] и модифицированная для использования хлоридов металлов в качестве исходных соединений. Дополнительная сложность, связанная с использованием хлоридов, обусловлена выделением газообразных хлора и брома, требующих утилизации, в газовую фазу согласно схеме:



Следует отметить, что использование  $\text{RbF}$  и  $\text{CsF}$  вместо фторидов с целью устранения выделения нежелательных побочных продуктов ещё более затруднено в связи с их чрезвычайной гигроскопичностью.

Общая блок-схема синтеза тетрафтороброматов металлов щелочной группы представлена на рисунке 2.1.

Согласно этой схеме после подготовки исходных веществ и их смешения реакционная масса представляла собой систему из трёх компонентов: галогенида щелочного металла, трифторида брома и несмешивающегося с ними хладагента. В качестве последнего могут быть использованы любые перфторалканы с температурами кипения ниже  $125,7^\circ\text{C}$  (точка кипения  $\text{BrF}_3$ ), а также инертные фреоны, например, фреон-113. Вследствие более высокого значения плотности трифторида

брома по сравнению с хладагентом последний образует слой в верхней части реактора, тем самым предотвращая в системе возможный гидролиз под действием влаги воздуха.

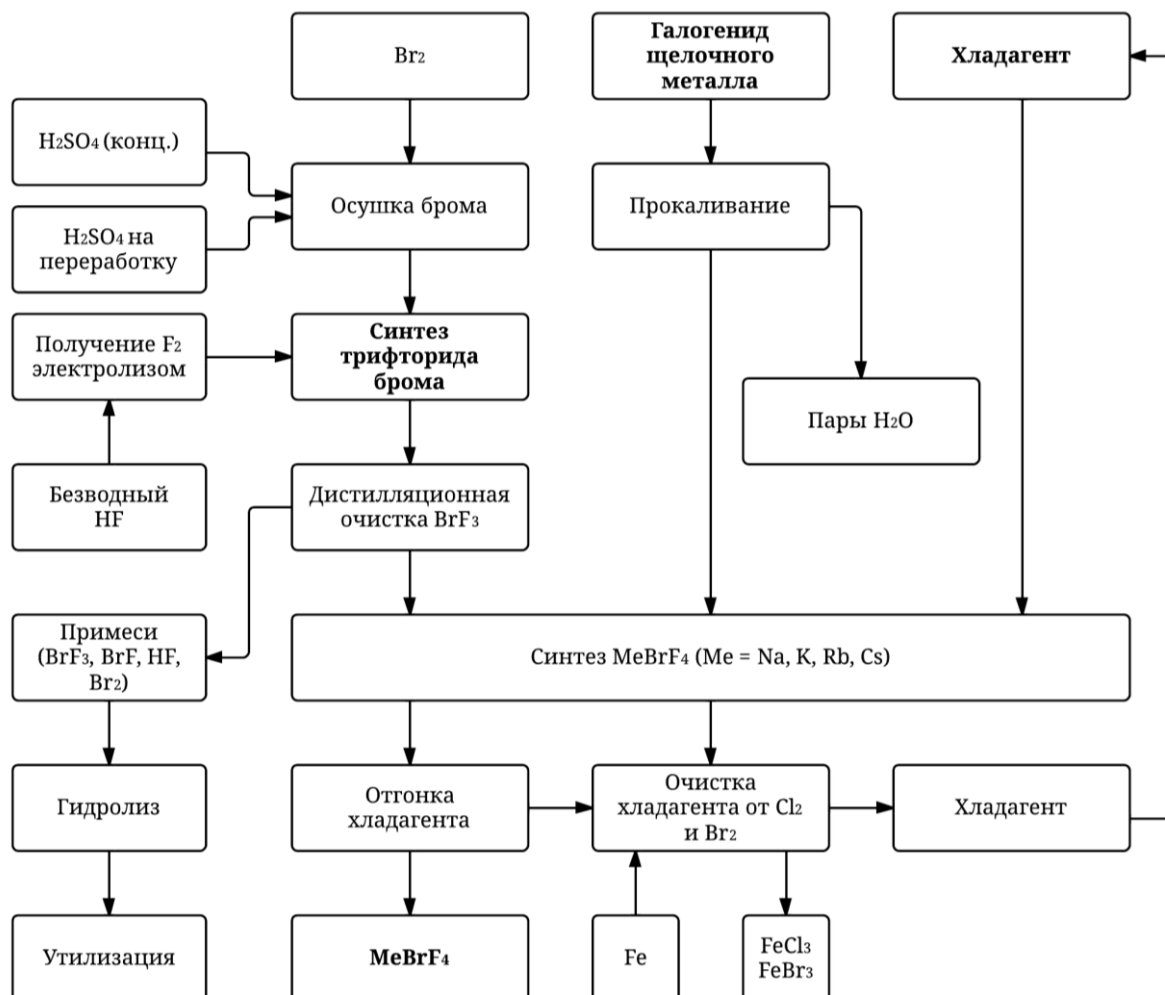


Рис. 2.1. Блок-схема синтеза тетрафторброматов щелочных металлов

По мере протекания реакции (2.2) тепло, выделяющееся в результате экзотермического процесса, передаётся хладагенту и уносится вместе с ним по мере его выкипания. Тем самым, благодаря применению хладагента в качестве термостатирующей среды предотвращается чрезмерный разогрев смеси, что предотвращает такие нежелательные явления, как выкипание трифторида брома и частичное разложение конечных продуктов.

Выделяющиеся из системы по мере взаимодействия исходных веществ хлор и бром направляются в колонку, заполненную железной стружкой, в которой протекают следующие реакции:



благодаря чему предотвращается их попадание в атмосферу лаборатории. Аналогичный способ утилизации  $\text{Br}_2$  и  $\text{Cl}_2$  может применяться на стадии отгонки из реакционной системы хладагента, который загрязнён растворёнными в нём побочными продуктами.

За точку окончания реакции принималось время окончания саморазогрева реакционной смеси. Однако следует отметить, что такое допущение может быть сделано с некоторой долей условности, поскольку даже после этого в реакционной системе наблюдалось выделение пузырьков газов: хлора и – при недостаточном остывании системы – брома. Таким образом, можно сделать вывод, что к моменту окончания саморазогрева завершается конверсия большей части исходных веществ в продукты. Однако в настоящей работе для получения как можно более чистых тетрафтороброматов, подходящих для исследований, реакционная смесь выдерживалась в течение трёх суток при периодическом перемешивании.

При отгонке фреона, в том числе из микропор продукта, происходило его разрыхление; полученные тетрафтороброматы пересыпали в тефлоновые ёмкости, где они хранились до применения в последующих экспериментах.

### **2.2.2. Определение энтальпий образования тетрафтороброматов рубидия и цезия**

Метод определения энтальпий образования, основанный на измерении массы испарившегося хладагента и успешно зарекомендовавший себя в работе [38], в настоящем исследовании оказался неприемлем. Поскольку при синтезе  $\text{RbBrF}_4$  и  $\text{CsBrF}_4$  из соответствующих хлоридов общая потеря массы системы обусловлена не только испарением хладагента, но и выделением в газовую фазу хлора и брома, то в рамках данной работы было решено



использовать калориметрический метод определения энтальпий образования [107]. В этом методе определение энтальпий образования  $\Delta H_f^\circ$  проводится исходя из теплового эффекта реакции, определяемого экспериментально, и известных энтальпий образования остальных реагентов.

Установка для измерения теплового эффекта представляла собой термостатированный тефлоновый реактор, заполненный заданным количеством трифторида брома. При непрерывном перемешивании в реактор погружалась предварительно откалиброванная термопара типа ТХА.

После установления в системе теплового равновесия в систему вносили навеску хлорида металла известной массы. В результате протекания реакции взаимодействия (2.2) регистрировали рост температуры до некоторого максимального значения  $T$ , который далее сменялся её падением вследствие окончания реакции и тепловых потерь реактора. Измерение проводили до выхода температурной кривой на линейный характер уменьшения. Далее графическим методом определяли значение  $\Delta T$ , равное разности начальной температуры трифторида брома  $T_1$  и конечной теоретической температуры системы  $T_2$ , которая могла бы установиться при условии отсутствия тепловых потерь. Пример полученной зависимости и графического построения для случая  $\text{CsBrF}_4$  представлен на рисунке 2.4.

Для учёта собственной теплоёмкости и нахождения величины постоянной калориметра  $K$  применялась подобная гетерогенная система:



тепловой эффект которой может быть вычислен исходя из известных справочных величин энтальпий образования исходных соединений и продуктов реакции. Проверка степени достоверности определённого значения постоянной калориметра проводилась посредством определения энтальпии образования  $\text{KBrF}_4$ , значение которой присутствует в литературных данных [38,53]. Полученное значение 967,0 кДж/моль хорошо согласуется с имеющимися значениями.

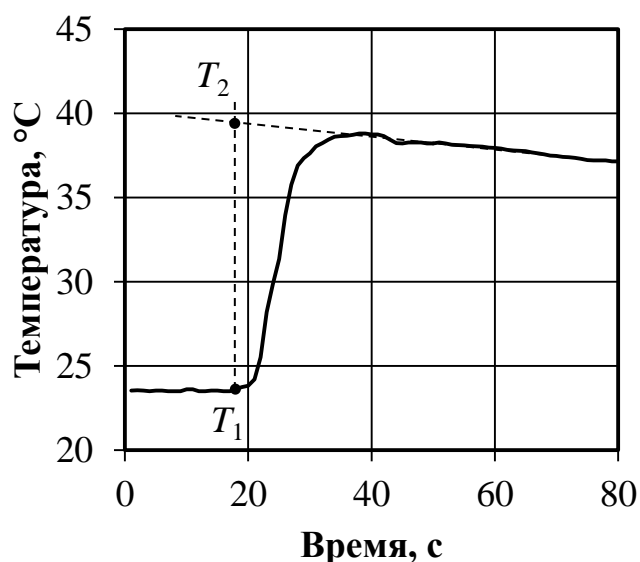


Рис. 2.4. Зависимость температуры реакционной смеси от времени при определении теплового эффекта реакции (2.2)

*Сплошной линией отмечена аппроксимирующая кривая, штриховыми линиями – графическое построение;  $T_1$  – начальная температура (момент инициирования реакции);  $T_2$  – графически определённая максимальная температура при условии отсутствия тепловых потерь*

После проведения серии экспериментов, состоящей из 5 опытов, различающихся массами навесок хлорида металла и трифторида брома, проводился расчёт энтальпий образования по следующей методике.

Наблюдаемый тепловой эффект взаимодействия может быть определён исходя из следующего соотношения:

$$Q_{\text{реакции}} = - (n_{\text{BrF}_3} \cdot C_{\text{BrF}_3} \cdot \Delta T + K \cdot \Delta T), \quad (2.5)$$

где  $n_{\text{BrF}_3}$  – количество вещества трифторида брома, моль;

$C_{\text{BrF}_3}$  – теплоёмкость трифторида брома, кДж/(моль·К);

$K$  – постоянная калориметра, кДж/К;

$\Delta T$  – разность между теоретической конечной и начальной температурой.

После приведения всех полученных значений к 1 моль исходного хлорида металла и исходя из уравнения реакции (2.1) получаем следующую формулу для расчёта энтальпий образования тетрафтороброматов:

$$\Delta H_{\text{MeBrF}_4} = Q_{\text{реакции}} + \Delta H_{\text{MeCl}} + 8/6 \cdot \Delta H_{\text{BrF}_3}, \quad (2.6)$$

В таблице 2.9 представлены рассчитанные в настоящей работе энтальпии образования тетрафтороброматов рубидия и цезия, а также для

сравнения приведены известные в литературе энтальпии образования тетрафтороброматов калия и натрия.

Таблица 2.9 – Энтальпии образования тетрафтороброматов щелочных металлов

Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль
NaBrF <sub>4</sub>	–933,9 [53]
KBrF <sub>4</sub>	–967,5 [38]
RbBrF <sub>4</sub>	–980,0
CsBrF <sub>4</sub>	–1024,8

### 2.2.3. Определение растворимостей и энтальпий плавления тетрафтороброматов рубидия и цезия

Для исследования растворимости тетрафтороброматов рубидия и цезия в трифториде брома использовалось определение содержания металла в насыщенном растворе тетрафторобромата. Для приготовления насыщенных растворов брали навески BrF<sub>3</sub>, в которые добавляли RbBrF<sub>4</sub> и CsBrF<sub>4</sub> до образования значительного количества осадка. Далее полученные смеси выдерживали в термостате в течение 2 часов при периодическом перемешивании для установления межфазового равновесия. Отбор пробы насыщенного раствора проводился из средней части слоя BrF<sub>3</sub> с последующим переносом пробы в тefлоновый контейнер для гидролиза дистиллированной водой и количественного рентгенофлюоресцентного определения рубидия и цезия.

Определение растворимости проводили в интервале температур от 30 до 70 °С. Измерения при более высоких температурах были затруднены вследствие заметного давления паров трифторида брома. Для каждой температуры проводилось не менее 5 параллельных измерений. Полученные

данные по растворимости сведены в таблицы 2.10 и 2.11, а также представлены в виде графиков на рисунке 2.2.

Таблица 2.10 – Растворимость  $\text{RbBrF}_4$  в  $\text{BrF}_3$  при различных температурах

Температура, °С	$C_{\text{RbBrF}_4}$ , г/100 г р-ра	$C_{\text{RbBrF}_4}$ , моль/1 моль $\text{BrF}_3$
30	50,0	0,568
40	52,0	0,616
50	54,5	0,681
60	59,2	0,825
70	67,8	1,20

Таблица 2.11 – Растворимость  $\text{CsBrF}_4$  в  $\text{BrF}_3$  при различных температурах

Температура, °С	$C_{\text{CsBrF}_4}$ , г/100 г р-ра	$C_{\text{CsBrF}_4}$ , моль/л
30	38,1	0,292
40	40,0	0,316
50	42,8	0,355
60	46,0	0,404
70	50,6	0,486

Как следует из представленных зависимостей, при увеличении температуры от 30 до 70 °С растворимости тетрафтороброматов рубидия и цезия плавно возрастают от 50,0 и 38,1 до 67,8 и 50,6 г вещества на 100 г раствора соответственно.

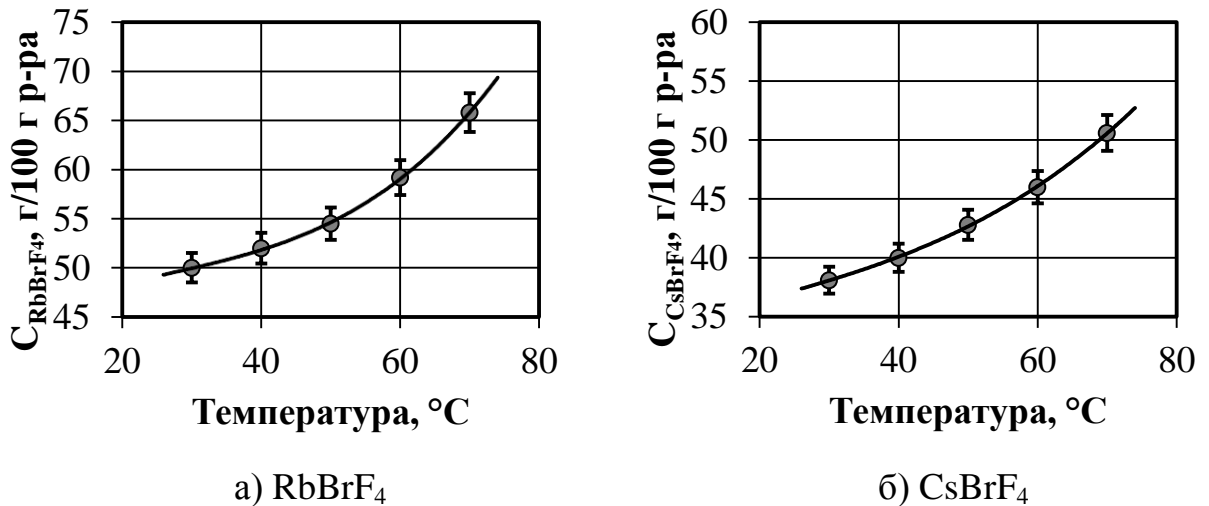


Рис. 2.2. Зависимость растворимостей RbBrF<sub>4</sub> и CsBrF<sub>4</sub> в BrF<sub>3</sub> от температуры

Далее исходя из данных о растворимости тетрафтороброматов в трифториде брома был проведён расчёт их энтальпий плавления с использованием уравнения Шредера-Ле-Шателье, описывающего логарифмический характер изменения растворимости как функции от температуры [107]:

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.7)$$

где  $C$  – растворимость, моль/л;  $T$  – температура, К;  $\Delta H$  – энтальпия плавления, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Интегрированием данного выражения можно показать, что значение логарифма растворимости соединения обратно пропорционально температуре раствора:  $\ln C \sim 1/T$ . Следовательно, нахождение значений энтальпий плавления RbBrF<sub>4</sub> и CsBrF<sub>4</sub> возможно путём линеаризации представленных выше данных в логарифмических координатах. Результаты такой линеаризации представлены на рисунке 2.3.

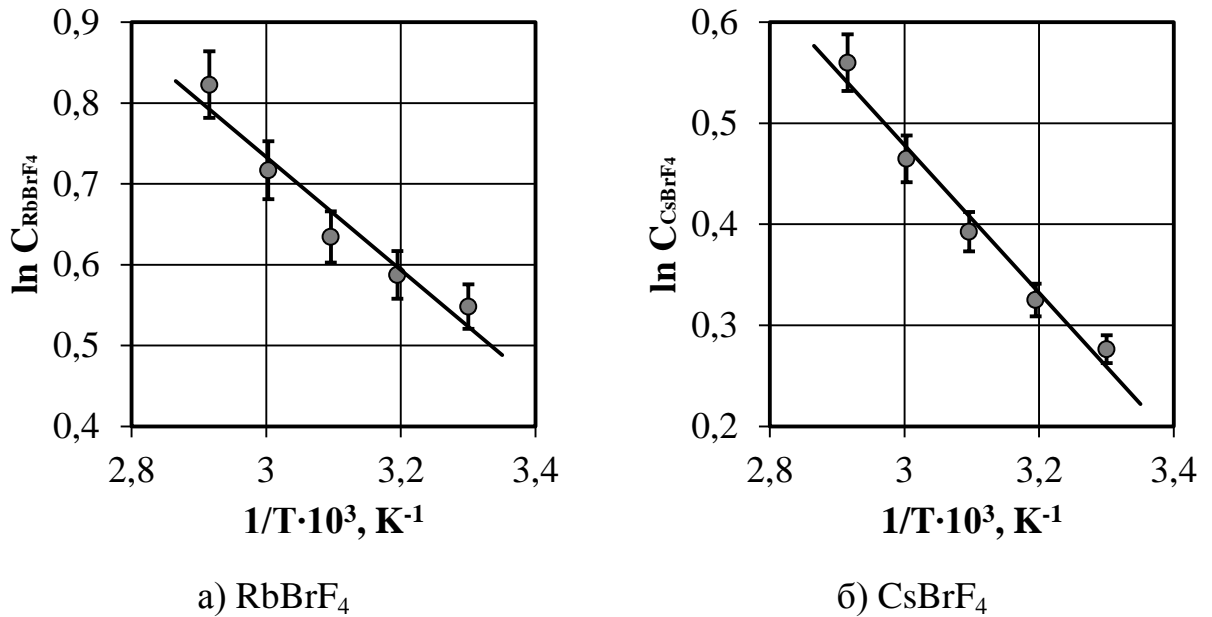


Рис. 2.3. Линеаризация кривых растворимости RbBrF<sub>4</sub> и CsBrF<sub>4</sub> в логарифмических координатах

Энтальпии плавления рассчитывались исходя из соотношения:

$$\Delta H = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (2.8)$$

где  $\alpha$  – угол наклона интерполирующей прямой к оси абсцисс.

Полученные значения энтальпий плавления составили:  $\Delta_m H^\circ$  (RbBrF<sub>4</sub>) = 5,8±0,2 кДж/моль и  $\Delta_m H^\circ$  (CsBrF<sub>4</sub>) = 6,1±0,2 кДж/моль.

#### 2.2.4. Определение теплоёмкостей тетрафтороброматов щелочных металлов

В ходе литературного обзора было показано отсутствие справочных величин теплоёмкостей тетрафтороброматов щелочных металлов за исключением эмпирически определённого значения для KBrF<sub>4</sub>. Для получения значений теплоёмкостей, необходимых для термодинамических расчётов жидкофазных реакций синтеза (2.2), в настоящей работе было проведено экспериментальное определение значений  $C_p$  с использованием модифицированного калориметрического метода [107], описание которого

приведено в предыдущем разделе. Методика эксперимента заключалась в следующем.

Навеска тетрафторобромата металла массой  $\sim 2$  г помещалась в тонкостенную тефлоновую пробирку. В центр навески погружалась предварительно откалиброванная термопара ТХА, показания которой выводились в виде зависимости температуры от времени. Пробирка с навеской размещалась в контейнере, погруженном в жидкостный криостат, установленный на  $(-30)$  °С, и выдерживалась в нём в течение 2 часов. По достижении равновесия пробирка быстро переносилась в термостатированный при  $20$  °С стеклянный сосуд с мешалкой, в котором находилось 30 мл дистиллированной воды. Температура воды также измерялась термопарой и выводилась на ПК в виде зависимости от времени. После установления равновесия теплоёмкость тетрафторобромата металла рассчитывалась исходя из предположения, что теплота, отданная тетрафтороброматом  $Q_1$ , равно теплоте, принятой водой в термостате  $Q_2$ :

$$Q_1 = Q_2. \quad (2.9)$$

Отсюда:

$$(n_{\text{MeBrF}_4} \cdot C_{\text{MeBrF}_4} + K_1) \cdot \Delta T_1 = (n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + K_2) \cdot \Delta T_2, \quad (2.10)$$

или

$$C_{\text{MeBrF}_4} = [(n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + K_2) \cdot \Delta T_2 / \Delta T_1 - K_1] / n_{\text{MeBrF}_4}, \quad (2.11)$$

где  $C_{\text{MeBrF}_4}$  – теплоёмкость тетрафторобромата металла, Дж/(моль·К);

$C_{\text{H}_2\text{O}}$  – теплоёмкость воды, Дж/(моль·К);

$n_{\text{H}_2\text{O}}$  – количество вещества воды в термостате, моль;

$n_{\text{MeBrF}_4}$  – количество вещества тетрафторобромата, моль;

$\Delta T_1$  – падение температуры в тефлоновой пробирке, К;

$\Delta T_2$  – рост температуры в термостате, К;

$K_1$  – постоянная термостата, Дж/К;

$K_2$  – постоянная тефлоновой пробирки, Дж/К.

Измерение указанных постоянных проводилось на основе измерения теплоёмкости КВг квалификации ОСЧ [108] по данной методике. Пример полученных зависимостей для случая  $\text{CsBrF}_4$  представлен на рисунке 2.5. Полученные средние значения теплоёмкостей после обработки результатов 5 последовательных измерений представлены в таблице 2.12.

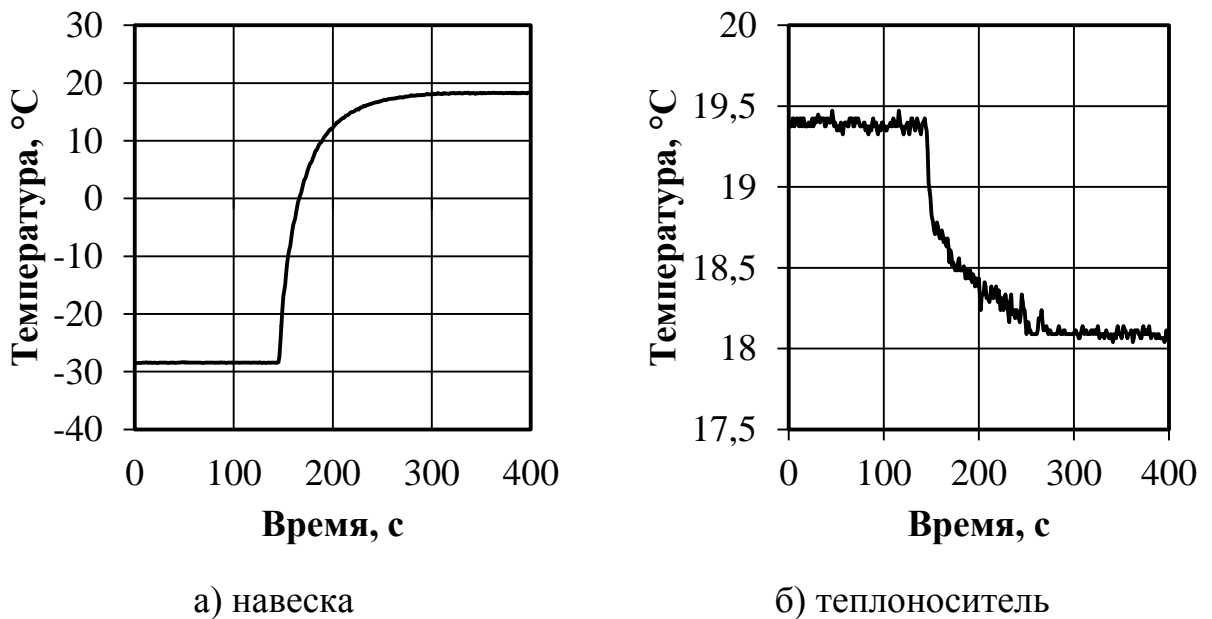


Рис. 2.5. Зависимости изменения температуры от времени при определении средних теплоёмкостей тетрафтороброматов

Таблица 2.12 – Значения средних теплоёмкостей тетрафтороброматов щелочных металлов

Соединение	Средняя теплоёмкость, Дж/(моль·К)
$\text{NaBrF}_4$	113,0
$\text{KBrF}_4$	115,3
$\text{RbBrF}_4$	118,4
$\text{CsBrF}_4$	100,7

Следует отметить, что полученное значение теплоёмкости  $\text{KBrF}_4$  несколько отличается от значения теплоёмкости, рассчитанного по эмпирическому методу Ивановой [38], однако экспериментально полученную величину следует считать более точной.



Выпадение значения  $\text{CsBrF}_4$  из общей тенденции возрастания теплоёмкостей объясняется отличием его типа кристаллической структуры от типов остальных тетрафтороброматов, о чём упоминается в работе [54].

### 2.2.5. Расчёт энтропии и энергии Гиббса образования тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия

Для расчёта изменения энергии Гиббса – основного критерия, описывающего термодинамическую вероятность протекания процесса синтеза тетрафтороброматов, – необходимы сведения о стандартных энтальпиях образования, энтропиях и теплоёмкостях всех компонентов, участвующих в реакции (2.1). Однако обзор источников показал, что в литературе нет сведений об энтропиях тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия. Поэтому первым этапом настоящего раздела исследования стало определение значений  $S^\circ_{\text{MeBrF}_4}$ .

Вследствие агрессивности систем, содержащих трифторид брома, экспериментальное определение достоверных значений энтропии тетрафтороброматов щелочных металлов весьма затруднено. Поэтому в настоящей работе использовался эмпирический метод Герца [83], применённый в работе [38] на примере  $\text{KBrF}_4$ . Согласно этому методу энтропия соединения с некоторой степенью точности может быть вычислена по следующей эмпирической формуле:

$$S_{298}^\circ = K_G \cdot \left(\frac{M}{C_{p,298}}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot m, \quad (2.12)$$

где  $K_G$  – константа Герца (для неорганических фторидов она принимается равной 22,68);

$M$  – молярная масса соединения, г/моль;

$C_{p,298}$  – молярная теплоёмкость соединения, Дж/(моль·К);

$m$  – число атомов в формуле соединения.

Результаты расчёта стандартных энтропий тетрафтороброматов щелочных металлов по формуле Герца сведены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Расчётные значения стандартных энтропий тетрафтороброматов щелочных металлов

Соединение	Стандартная энтропия, Дж/(моль·К)
NaBrF <sub>4</sub>	158
KBrF <sub>4</sub>	145 [38] 162 (данная работа)
RbBrF <sub>4</sub>	172
CsBrF <sub>4</sub>	193

Отличие в стандартных энтропиях KBrF<sub>4</sub>, определённых в настоящей работе и в работе [38], объясняется различными значениями теплоёмкостей, использованных для расчёта. Значение, определённое в данной работе, следует считать более точным в связи с применением экспериментально определённого значения средней теплоёмкости.

Резкий рост энтропии при переходе от RbBrF<sub>4</sub> к CsBrF<sub>4</sub>, по-видимому, объясняется структурными различиями тетрафтороброматов и требует дополнительного исследования, результаты которого будут показаны в настоящей работе ниже.

Значения энергии Гиббса для реакции (2.1), рассчитанные по второму приближению Улиха [83]:

$$\Delta G^{\circ}(T) = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} - C_p^{\circ} \cdot T \cdot f(T), \quad (2.13)$$

где  $\Delta H^{\circ}$  – стандартное изменение энтальпии;

$\Delta S^{\circ}$  – стандартное изменение энтропии;

$\Delta C_p^{\circ}$  – стандартное изменение теплоёмкости;

$T$  – температура процесса;

$$f(T) = \ln(T/298) + 298/T - 1;$$

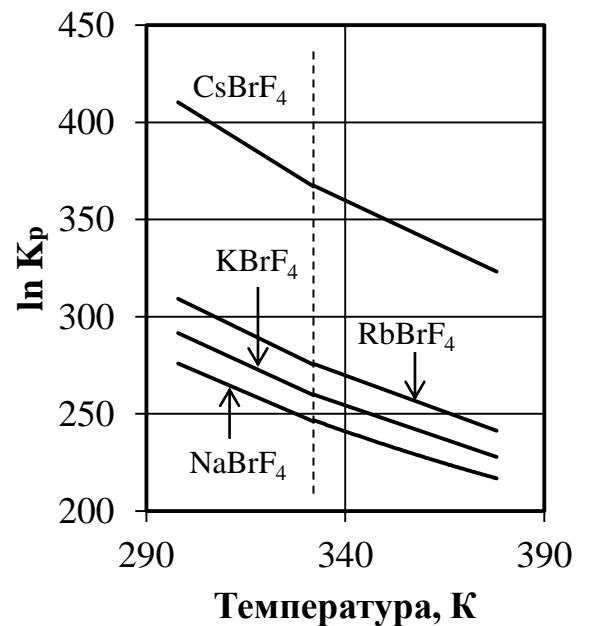
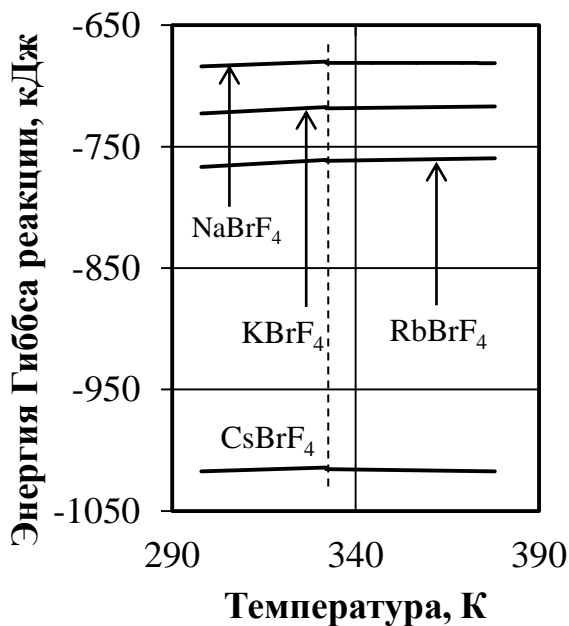
с учётом определённых ранее значений энтальпий, энтропий и теплоёмкостей исходных соединений и продуктов, представлены в таблице 2.14 и на рисунке 2.6а. На рисунке 2.6б приведена зависимость логарифма константы равновесия процессов от температуры, рассчитанная по соотношению:

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ / (R \cdot T). \quad (2.14)$$

Таблица 2.14 – Изменение энергии Гиббса реакции (2.1) при различных температурах

Реакция (2.1) $6\text{MeCl} + 8\text{BrF}_3 \rightarrow 6\text{MeBrF}_4 + \text{Br}_2 + 3\text{Cl}_2$	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль				
	298 К	318 К	332 К	358 К	378 К
Me = Na	-683,9	-681,8	-679,8* -681,0**	-681,1	-681,2
Me = K	-722,7	-719,8	-717,3 -718,4	-717,5	-716,8
Me = Rb	-766,6	-763,4	-760,7 -761,8	-760,5	-759,6
Me = Cs	-1017,3	-1015,8	-1014,2 -1015,5	-1016,6	-1017,4

\* - жидкое состояние  $\text{Br}_2$ ; \*\* - газообразное состояние  $\text{Br}_2$  ( $t_{\text{кип}} \sim 332$  К)



а) изменение энергии Гиббса

б) логарифм константы равновесия

Рис. 2.6. Зависимость термодинамических функций от температуры

Как следует из полученных зависимостей энергии Гиббса и логарифма константы равновесия системы, протекание реакции (2.1) при синтезе тетрафтороброматов щелочных металлов 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 газообразное при температуре 58,8 °С.

### 2.2.6. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия трифторида брома с хлоридами калия, рубидия и цезия

Для определения кажущейся энергии активации процесса (2.1) стандартные методы, основанные на определении константы скорости при различных температурах, оказались неприемлемыми вследствие высоких скоростей взаимодействия. Поэтому в настоящей работе определение значения кажущейся энергии активации проводилось косвенным методом по времени полупревращения [109], прошедшим успешную апробацию при исследовании процесса синтеза  $KBrF_4$  из фторида калия и трифторида брома [38].

Данный метод основан на обратной зависимости времени полупревращения от константы скорости реакции:

$$k_1/k_2 = \tau_2/\tau_1, \quad (2.15)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – времена полупревращения при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно.

Далее исходя из уравнения Аррениуса

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.16)$$

можно записать следующее соотношение:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}, \quad (2.17)$$

где  $E_a$  – кажущаяся энергия активации гетерогенной системы.

В настоящей работе время полупревращения исходных веществ в продукты определялось путём измерения температуры реакционной смеси во времени. Спай термопары, размещённый в защитном чехле из никелевой фольги толщиной 0,3 мм, погружался непосредственно в зону реакции для уменьшения инерционности измерений. После этого при непрерывном перемешивании быстро засыпали навеску хлорида щелочного металла в трифторид брома. Чтобы снизить влияние расхода трифторида брома и образования раствора  $\text{KBrF}_4$  в  $\text{BrF}_3$  на свойства системы, в серии экспериментов использовали избыток  $\text{BrF}_3$  (20-кратный от стехиометрии) и относительно небольшие навески хлоридов металлов ~0,05–0,1 г. Пример полученных температурных зависимостей для тетрафторобромата цезия представлен на рисунке 2.7.

Расчёт кажущейся энергии активации проводился исходя из известного значения тангенса угла наклона полученных прямых по следующему соотношению:

$$E_a = -R \cdot \text{tg } \alpha, \quad (2.18)$$

где  $\alpha$  – угол наклона прямой к оси абсцисс.

Значения кажущихся энергий активации для случаев синтеза  $\text{KBrF}_4$ ,  $\text{RbBrF}_4$  и  $\text{CsBrF}_4$  представлены в таблице 2.15. Следует отметить, что определение энергии активации процесса синтеза тетрафторобромата натрия  $\text{NaBrF}_4$  в настоящей работе не проводилось вследствие чрезвычайно низкой скорости протекания реакции по сравнению со скоростью теплообмена реакционной системы с окружающей средой.

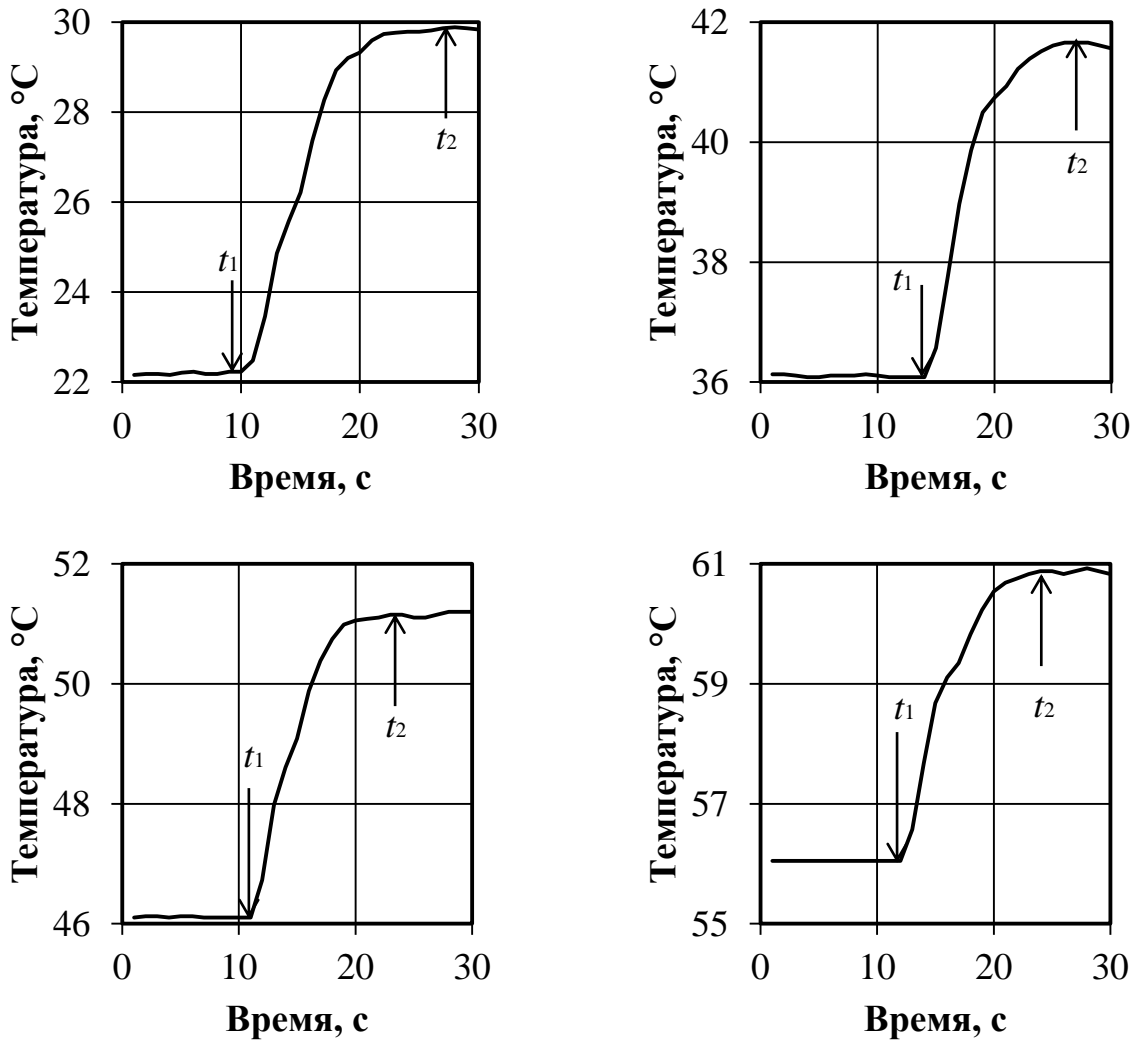


Рис. 2.7. Графики изменения температуры во времени в ходе синтеза  $\text{CsBrF}_4$  из  $\text{CsCl}$  при различных начальных температурах системы

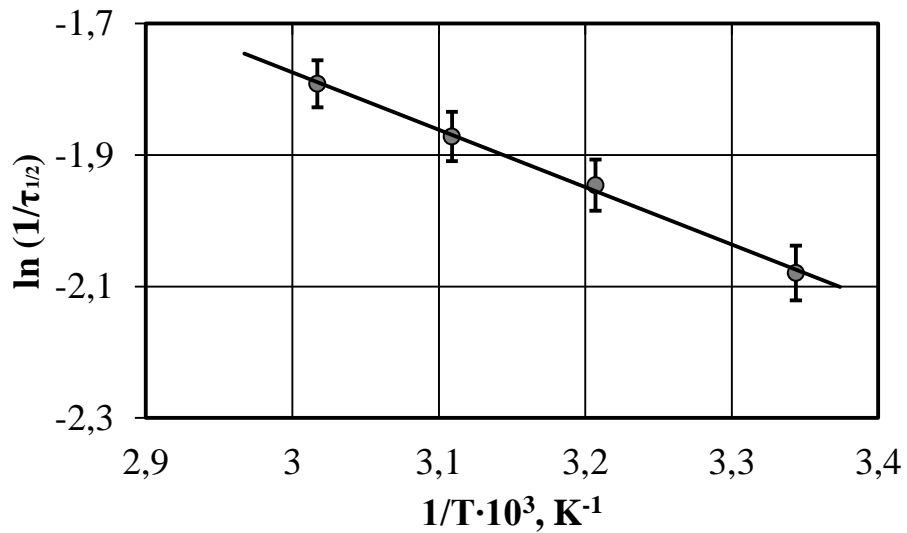


Рис. 2.8. Линеаризация кинетических данных процесса синтеза  $\text{CsBrF}_4$

Таблица 2.15 – Значения кажущихся энергий активации тетрафтороброматов калия, рубидия и цезия

Продукт реакции (2.1)	$E_a$ , кДж/моль
KBrF <sub>4</sub>	11,1
RbBrF <sub>4</sub>	7,6
CsBrF <sub>4</sub>	7,2

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

Влияние температурного фактора в диффузионной области относительно мало по сравнению с массообменным фактором и уменьшается при переходе от KBrF<sub>4</sub> к CsBrF<sub>4</sub> судя по характеру изменения  $E_a$ . Это может быть объяснено тем, что в тетрафторобромате цезия доля ковалентной связи достаточно мала, в связи с чем он легко вступает в реакцию с BrF<sub>3</sub> без необходимости дополнительной температурной активации. И наоборот – в тетрафторобромате калия доля ковалентной полярной составляющей выше, что приводит к усилению влияния температуры на скорость реакции; это выражается повышением значения кажущейся энергии активации.

### **2.3. Физико-химические основы процесса синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов из их галогенидов и элементарного фтора**

В настоящем разделе приведены результаты термодинамических расчётов вероятных процессов, протекающих при газофазном синтезе

тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия, а также экспериментального определения кинетических закономерностей этих процессов.

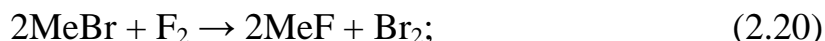
### 2.3.1. Термодинамический расчёт процесса газофазного синтеза

Согласно данным, приведённым в работе [38], суммарный процесс синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов газофазным методом:



может быть представлен в виде ряда последовательных стадий:

- 1) Взаимодействие бромида щелочного металла с газообразным фтором, в ходе которого происходит реакция замещения:



- 2) Взаимодействие выделяющегося брома и фтора с образованием трифторида брома:



- 3) Взаимодействие образовавшегося на предыдущей стадии трифторида брома с фторидом металла:



Для расчёта значений энергии Гиббса реакции (2.2) использовалось уравнение Улиха [83]:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ - C_p^\circ \cdot T \cdot f(T), \quad (2.23)$$

где  $\Delta H^\circ$  – стандартное изменение энтальпии;

$\Delta S^\circ$  – стандартное изменение энтропии;

$\Delta C_p^\circ$  – стандартное изменение теплоёмкости;

$T$  – температура процесса;

$$f(T) = \ln(T/298) + 298/T - 1;$$

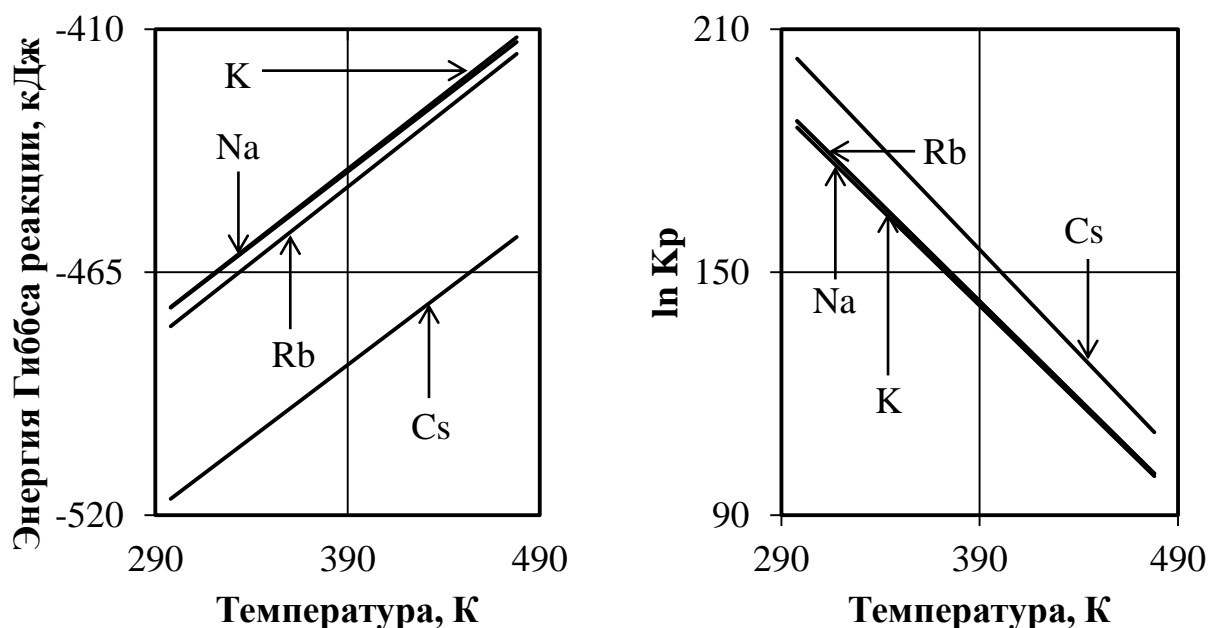
Полученные значения энергии Гиббса реакции (2.19) для тетрафтороброматов щелочных металлов при ряде температур сведены в таблицу 2.16, а также представлены на рисунке 2.9. На рисунке 2.10



представлена графическая зависимость константы равновесия указанного процесса от температуры.

Таблица 2.16 – Изменение Гиббса реакции (2.19) при различных температурах

Реакция (2.19) $\text{MeBr} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{MeBrF}_4$	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль				
	298 К	348 К	398 К	448 К	498 К
Me = Na	-473,1	-456,4	-439,6	-422,9	-406,2
Me = K	-472,9	-455,9	-439,0	-422,0	-405,0
Me = Rb	-477,3	-460,1	-443,0	-425,8	-408,8
Me = Cs	-516,2	-499,9	-483,5	-466,9	-450,3



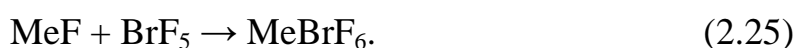
а) изменение энергии Гиббса                      б) логарифм константы равновесия

Рис. 2.16. Зависимость термодинамических функций от температуры

Следует отметить, что вследствие наличия в системе избытка фтора могут проходить следующие параллельные реакции, заключающиеся в образовании наряду с трифторидом брома его пентафторида:



с его последующим взаимодействием с фторидом щелочного металла:



Доля гексафтороброматов металлов  $\text{MeBrF}_6$  в конечном продукте реакции (2.23) увеличивается с ростом температуры процесса [2], поэтому синтез тетрафтороброматов по газофазному методу целесообразно проводить при обычных температурах.

Вследствие отсутствия в литературе термодинамических данных по соединениям  $\text{NaBrF}_6$ ,  $\text{RbBrF}_6$  и  $\text{CsBrF}_6$  в настоящей работе была предпринята попытка оценить приближённые значения энтальпий, энтропий и теплоёмкостей указанных веществ для их использования в термодинамическом расчёте.

Оценка значения теплоёмкостей образования гексафтороброматов щелочных металлов проводилась исходя из предположения об однотипном характере сорбции трифторида и пентафторида брома на фторидах щелочных металлов в процессах (2.22) и (2.25) соответственно. Приравняв средние значения теплового эффекта указанных реакций, становится возможным рассчитать значения энтальпий образования гексафтороброматов по следующему уравнению:

$$\Delta H^\circ_{\text{MeBrF}_6} = Q_{\text{реакции(2.29)}} + \Delta H^\circ_{\text{MeF}} + \Delta H^\circ_{\text{BrF}_5}. \quad (2.26)$$

Для оценки значения энтропии гексафтороброматов щелочных металлов использовали эмпирический метод Герца [83], применённый ранее для расчёта энтропий тетрафтороброматов, а также метод Неймана-Коппа [83], дающий удовлетворительную точность при расчёте теплоёмкостей большинства неорганических соединений. В таблице 2.17 сведены эмпирически рассчитанные термодинамические функции для гексафтороброматов натрия, рубидия и цезия.

Таблица 2.17 – Оценочные значения термодинамических свойств  $\text{NaBrF}_6$ ,  $\text{KBrF}_6$  и  $\text{RbBrF}_6$  и  $\text{CsBrF}_6$

Соединение	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$C_p$ , Дж/(моль·К)
$\text{NaBrF}_6$	-1059,7	200,9	159,9

Соединение	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$C_p$ , Дж/(моль·К)
KBrF <sub>6</sub>	-1093,3	205,1	161,2
RbBrF <sub>6</sub>	-1100,0	217,3	162,5
CsBrF <sub>6</sub>	-1144,5	228,5	163,7

Значения энергии Гиббса для реакции (2.25), рассчитанные по второму приближению Улиха, представлены в таблице 2.18.

Таблица 2.18 – Значения энергии Гиббса для реакции (2.25) при различных температурах

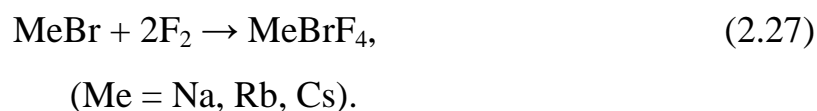
Реакция (2.29) MeF + BrF <sub>5</sub> → MeBrF <sub>6</sub>	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль				
	298 К	348 К	398 К	448 К	498 К
Me = Na	-7,5	0,9	9,2	17,5	25,6
Me = K	-44,5	-35,5	-26,6	-17,8	-9,1
Me = Rb	-61,7	-52,8	-44,0	-35,2	-26,5
Me = Cs	-107,3	-98,2	-89,2	-80,2	-71,3

Таким образом, исходя из оценочных значений термодинамических функций гексафтороброматов щелочных металлов повышение температуры уменьшает их долю в конечном продукте. С другой стороны, при повышении температуры увеличивается выход BrF<sub>5</sub>, что сказывается на степени выхода и чистоте целевых тетрафтороброматов. Однако поскольку гексафтороброматы являются соединениями, сравнимыми по окислительной способности с тетрафтороброматами, то в случае промышленного применения (а именно на это нацелен газофазный метод) примесь первых не будет оказывать негативного влияния.

### 2.3.2. Описание методики синтеза тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия из их бромидов и газообразного фтора

Для синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов по газофазному методу была применена лабораторная установка, подробно описанная в работе [38] и представленная на рисунке 2.17.

Основным элементом установки являлся вертикальный трубчатый реактор с интегрированными весами чувствительностью до 10 мг и термопарой типа ТХА. Основная реакция газофазного процесса:



протекала в никелевой лодочке, предварительно пассивированной фтором и подключенной к чувствительному элементу интегрированных весов. Общая блок-схема синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов по данному методу представлена на рисунке 2.18.

Согласно блок-схеме весь процесс синтеза можно условно разделить на три основные стадии: подготовка исходных веществ, синтез тетрафторобромата щелочного металла и подготовка продукта к выгрузке.

После подготовки исходных веществ, которая подробно описана в разделе 2.1, навеска бромида щелочного металла помещалась в никелевую лодочку, которая, в свою очередь, устанавливалась на предварительно откалиброванные весы. Фтор перед подачей в зону синтеза проходил очистку от примеси фторида водорода в сорбционной колонне, заполненной фторидом натрия. Для исключения взаимодействия исходных веществ и продуктов с влагой воздуха реактор предварительно продували аргоном высокой чистоты.

После продувки реактора начинали подачу фтора (в настоящем исследовании расход фтора составлял 14 г/час) и следили за ходом реакции с помощью непрерывной регистрации массы лодочки и температуры

реакционной зоны с помощью устройства сбора данных cFP-2100 (National Instruments, США).

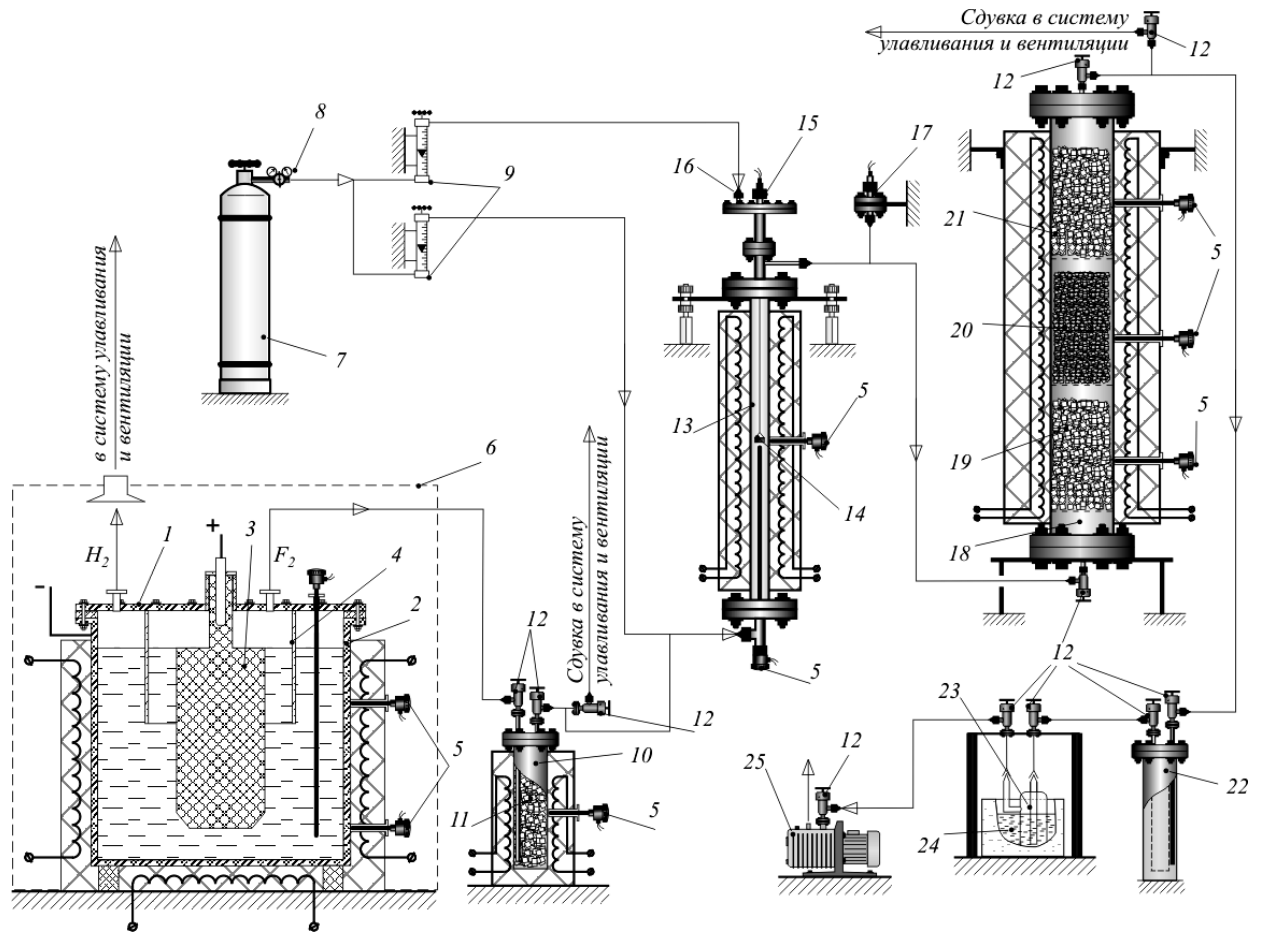


Рис. 2.17. Схема экспериментальной установки по изучению газофазного метода синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов [38]

1 – фторный электролизер; 2 – никелевый катод, корпус электролизера; 3 – угольный анод; 4 – колокол электролизера; 5 – хромель-алюмелевая термopapa; 6 – шкаф электролизера; 7 – баллон с аргоном; 8 – газовый редуктор; 9 – расходомер для газовых сред; 10 – баллон сорбционной отчистки анодного газа; 11 – сорбент NaF для отчистки анодного газа; 12 – вентиль с сильфонным уплотнением ДУ-10; 13 – реактор фторирования; 14 – никелевая лодочка с навеской; 15 – датчик измерения массы образца; 16 – патрубок газобufferной защиты; 17 – датчик абсолютного давления типа «Сапфир»; 18 – трехслойная сорбционная колонна поста защиты вакуумных насосов; 19 – слой сорбента NaF; 20 – слой известкового химпоглотителя; 21 – слой цеолитов NaX и NaA; 22 – металопористый фильтр; 23 – вымораживающая ловушка; 24 – жидкий азот; 25 – вакуумный роторно-пластинчатый насос 2НВР-5ДМ

Об окончании реакции судили по прекращению изменения массы навески во времени. После выхода массы на плато систему дополнительно выдерживали в течение 5 минут, после чего плавно снижали подачу фтора до полного прекращения электролиза. Затем реактор и соответствующие линии коммуникаций продували аргоном высокой чистоты для удаления избытка фтора, что необходимо для безопасной разборки установки.

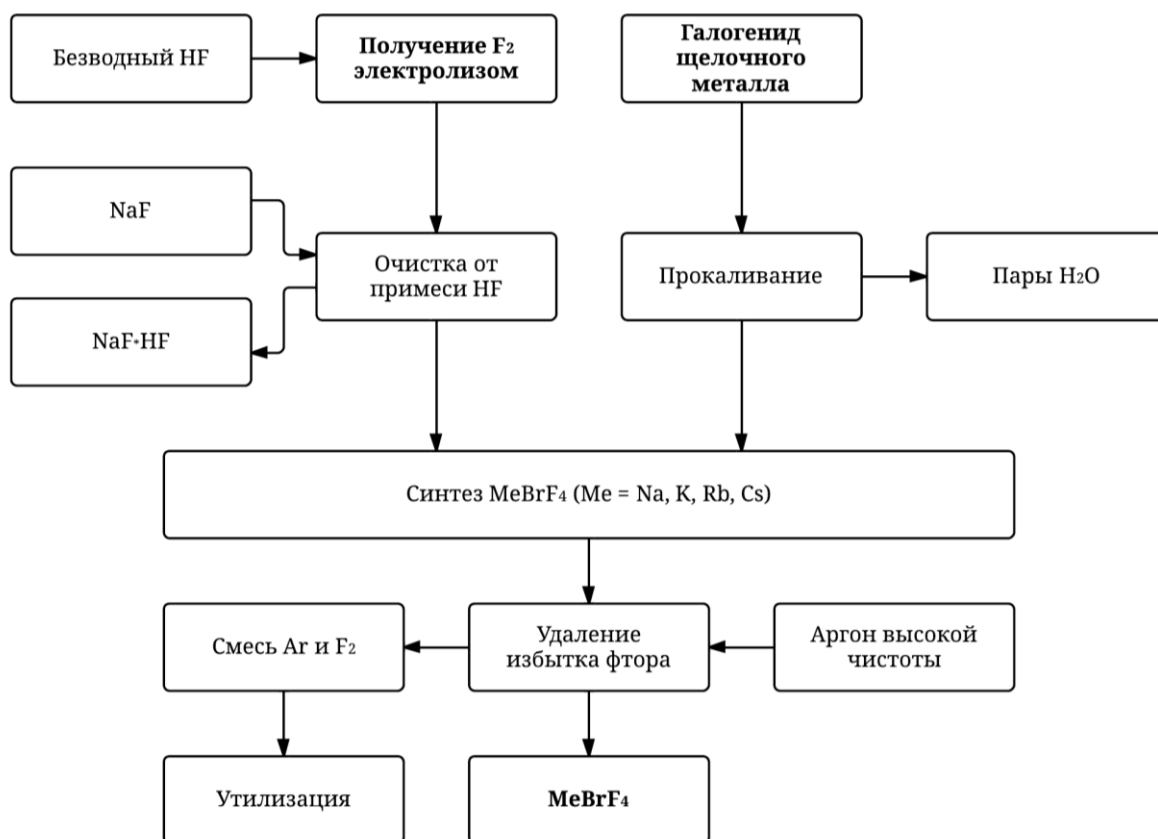


Рис. 2.18. Блок-схема синтеза тетрафторброматов щелочных металлов газофазным методом

По окончании продувки разбирали реактор и извлекали навеску с продуктом, после чего проводилась обработка полученных данных по изменению массы и температуры в зоне реакции. Перед постановкой следующего эксперимента реактор очищали струёй сжатого воздуха и заново калибровали интегрированные весы.

### 2.3.3. Исследование кинетических закономерностей процессов взаимодействия бромидов натрия, рубидия и цезия с элементарным фтором

Вследствие увеличения доли гексафторброматов металлов в конечных продуктах при повышенных температурах исследования кинетических

закономерностей синтеза  $\text{MeBrF}_4$  проводили в ограниченном температурном интервале 20–100 °С.

### *Синтез тетрафторобромата натрия*

Данные, полученные при попытке синтеза тетрафторобромата натрия, представлены на рисунке 2.19.

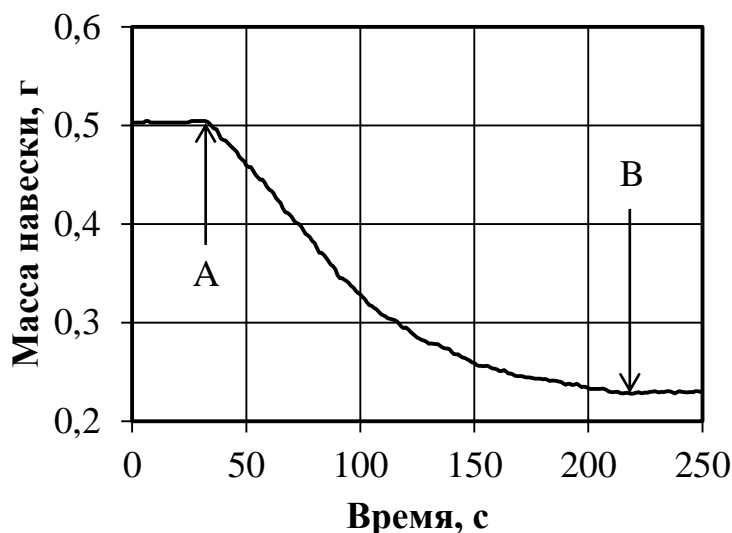
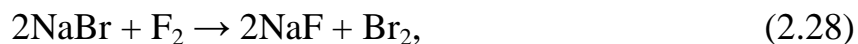


Рис. 2.19. Зависимость массы навески от времени при исследовании взаимодействия бромида натрия с фтором при 20 °С

На полученной графической зависимости (рисунок 2.19) можно выделить три участка. Первый участок от начала регистрации до точки А соответствует неизменной массе навески до начала реакции. Участок, характеризующийся падением массы навески и лежащий между точками А и В, соответствует протеканию реакции взаимодействия бромида натрия с фтором. И, наконец, участок графика от точки В и до момента окончания регистрации характеризуется так же неизменной массой и соответствует завершению всех процессов в системе.

При сравнении полученной зависимости для реакции бромида натрия с графиками, представленными в работе [38] для случая  $\text{KBrF}_4$ , было отмечено отсутствие стадии увеличения массы после её падения. Это может

свидетельствовать о преимущественном протекании реакции замещения брома на фтор:



без дальнейшей сорбции трифторида брома из газовой фазы на фториде натрия.

Действительно, теоретическая масса образовавшегося NaF при реакции замещения с участием ~0,5 г NaBr равна:

$$m_{\text{NaF}} = m_{\text{NaBr}} \cdot (M_{\text{NaF}}/M_{\text{NaBr}}) = 2,04 \text{ г}. \quad (2.29)$$

Данное значение отличается от экспериментальной остаточной массы на ~0,2 г в меньшую сторону, что может объясняться частичным образованием тетрафторобромата натрия с чрезвычайно низким выходом, а также наличием непрореагировавшего количества бромида натрия в нижней части никелевой лодочки. Эти предположения подтверждаются данными, полученными в ходе рентгенофлуоресцентного анализа раствора продукта, показывающего наличие некоторого количества брома. В целом следует отметить, что метод газофазного синтеза непригоден для получения тетрафторобромата натрия.

### ***Синтез тетрафтороброматов рубидия и цезия***

Кривые изменения массы и температуры во времени, полученные при исследовании синтеза  $\text{RbBrF}_4$  и  $\text{CsBrF}_4$  газофазным методом, во многом аналогичны таковым для синтеза тетрафторобромата калия [38]. Типичные кривые на примере  $\text{RbBrF}_4$  представлены на рисунке 2.20.

При анализе кривых можно отметить, что процесс взаимодействия бромида металла с элементарным фтором начинается с резкого уменьшения массы благодаря преимущественному превращению бромида металла в его фторид согласно схеме (2.23). Поскольку максимальное падение массы как в случае взаимодействия  $\text{RbBr}$ , так и  $\text{CsBr}$  не достигает своего теоретического значения, то это указывает на параллельность протекания реакций (2.20), (2.21) и (2.22). В определённый момент времени реакция синтеза



тетрафтороброматов (2.22) становится преобладающей, и, следовательно, падение массы навески сменяется её ростом.

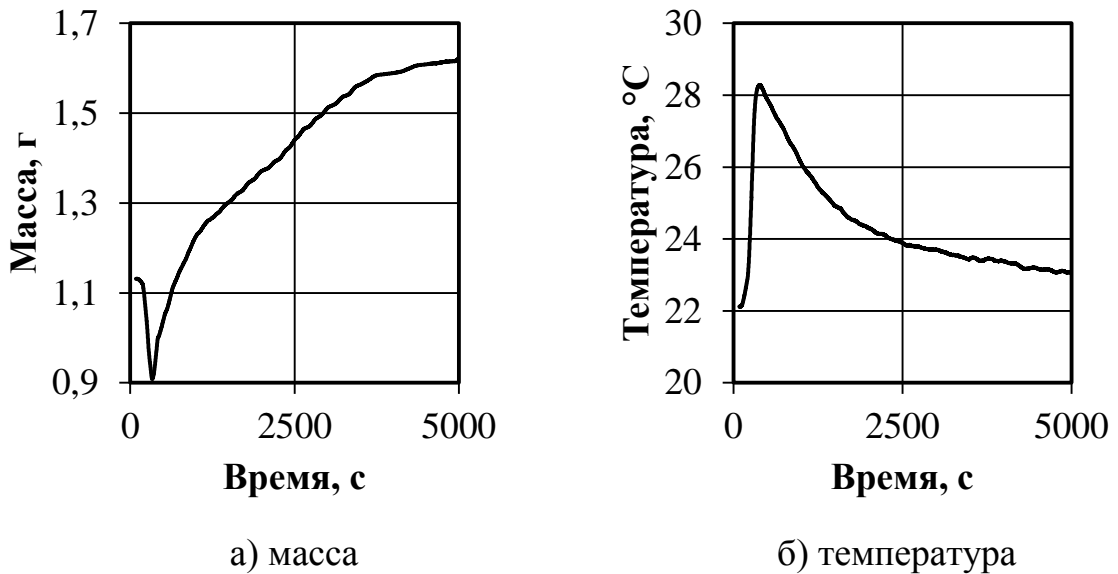


Рис. 2.20. Изменение массы и температуры навески в процессе взаимодействия бромида рубидия с газообразным фтором

Результаты первоначальной обработки экспериментальных данных по фторированию RbBr в неподвижном слое представлены в таблице 2.19 и на рисунке 2.21.

Таблица 2.19 – Степени превращения RbBr при взаимодействии со фтором

Температура, °С	Время, с	Степень реагирования, %
20	600	58
	900	73
	1380	78
	2100	85
	4200	92
35	600	52
	900	67
	1380	74
	2100	80
	4200	87
50	600	46
	900	61

Температура, °C	Время, с	Степень реагирования, %
	1380	64
	2100	68
	4200	75
80	600	39
	900	57
	1380	62
	2100	64
	4200	68
100	600	29
	900	41
	1380	48
	2100	52
	4200	54

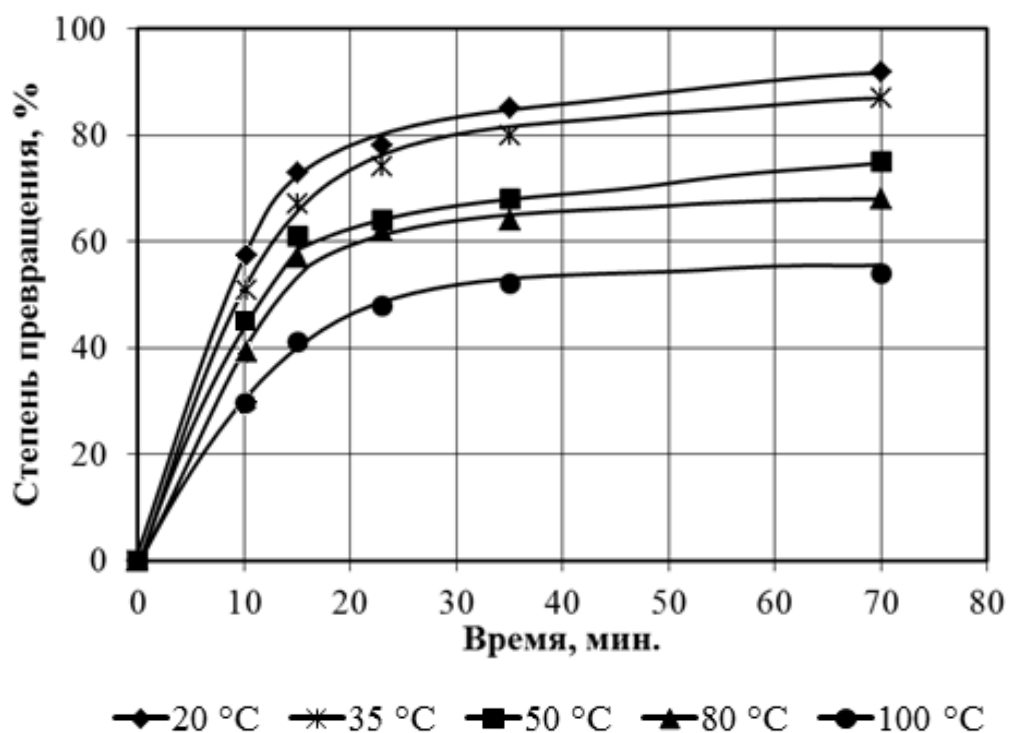


Рис. 2.21. Зависимость степени превращения RbBr в RbBrF<sub>4</sub> от времени

Взаимное расположение изотерм зависимостей  $\alpha$ - $\tau$  весьма наглядно и однозначно показывает, что в изучаемом диапазоне температур скорости процессов (углы наклона кривых) и значения степеней превращения имеют

отрицательную температурную зависимость: с увеличением температуры они уменьшаются. Такая закономерность вполне очевидна и объясняется тем, что при повышении температуры происходит значительное уменьшение константы равновесия реакции (2.26), т.е. более заметным становится обратный процесс – термическая диссоциация  $\text{MeBrF}_4$ .

Результаты термодинамического анализа и экспериментов, а также исследования синтеза  $\text{KBrF}_4$ , проведённые ранее в работе [38], показывают, что образование тетрафтороброматов металлов из их бромидов и элементарного фтора представляет собой сложный процесс в гетерогенной системе «твёрдое-газ», в которой одновременно протекает несколько последовательно-параллельных процессов. Все процессы взаимодействия начинаются с гетерогенной реакции взаимодействия  $\text{MeBr}$  со фтором с образованием твёрдых продуктов ( $\text{MeBrF}_4$  и  $\text{MeF}$ ) и выделением в газовую фазу молекулярного брома. Их взаимодействие со фтором уже в газовой фазе приводит к образованию  $\text{BrF}_3$  и  $\text{BrF}_5$ , которые вступают в гетерогенные взаимодействия с твёрдыми  $\text{MeBr}$  и  $\text{MeF}$  с образованием  $\text{MeBrF}_4$  (и, возможно,  $\text{MeBrF}_6$  при повышенных температурах). В общем случае эти реакции можно разделить на 2 группы: к первой можно отнести гетерогенные реакции, протекающие с участием твёрдой фазы, ко второй – гомогенные реакции в газовой фазе. Газофазные реакции являются промежуточными, протекают по цепному механизму с высокими скоростями и поэтому в рассматриваемой системе они не являются лимитирующими [38].

Показано [38], что в отличие от них гетерогенные реакции (2.3) и (2.5) протекают со значительно меньшей скоростью и их по всем признакам можно отнести к топохимическим, поскольку они протекают в твёрдой фазе на границе раздела твёрдого исходного вещества – твёрдого продукта.

Для рассмотрения кинетики взаимодействия в таких системах должны быть применимы методы кинетического анализа, разработанные для топохимических реакций. Рассматривая процессы взаимодействия фтора,

три- и пентафторидов брома с MeBr и BrF<sub>3</sub> с MeF с точки зрения кинетики топохимических реакций, можно выделить следующие стадии, имеющие разную природу и характер взаимодействия:

- диффузия газа к поверхности раздела фаз;
- адсорбция на поверхности раздела фаз;
- диффузия молекул реагента в пористой структуре;
- химическая реакция образования или разложения комплекса;
- диффузия молекул газообразного продукта реакции из пористой структуры твердого продукта реакции.

В свою очередь гетерогенные реакции, протекающие при синтезе тетрафтороброматов щелочных металлов, различаются между собой с точки зрения типа образующихся твердых продуктов. В реакциях при превращении MeBr → MeF (2.23) происходит лишь замещение одностепенных анионов без изменения типа химической связи (с увеличением степени ионности связи) и без изменения типа кристаллической решетки (кубической). В отличие от этих реакций превращения MeBr → MeBrF<sub>4</sub> и MeF → MeBrF<sub>4</sub> сопровождаются изменением типа кристаллической решетки с кубической на тетрагональную, при этом происходит образование дополнительных координационных связей. По этим причинам вполне естественно предположить, что лимитирующими будут не все гетерогенные реакции, а преимущественно те, в которых происходит образование MeBrF<sub>4</sub>. Учитывая характеристики обеих групп реакций, можно сделать вывод, что для описания кинетики рассматриваемого процесса необходимо использовать модели гетерогенных процессов, учитывающие диффузионные затруднения.

В большинстве случаев любая отдельная кинетическая кривая не может быть удовлетворительно описана одним кинетическим уравнением, что связано с изменением механизма исследуемого взаимодействия в зависимости от глубины протекания процесса. Это тем более очевидно, если учитывать, что в системе одновременно протекают принципиально

различающиеся по своим механизмам гетеро- и гомогенные процессы. Поэтому для обработки экспериментальных данных взаимодействия фтора с  $\text{MeBr}$  и их интерпретации использован феноменологический подход, позволяющий определить макромеханизм исследуемого взаимодействия путем сопоставления экспериментальных значений с результатами моделирования процесса, используя кинетические уравнения, выведенные многими авторами для описания аналогичных реакций. Хотя такой подход и носит формальный характер, но в большинстве случаев он позволяет с достаточной точностью определить кинетические константы рассматриваемой реакции. Аналогичный подход ранее использовался при исследовании кинетических закономерностей синтеза  $\text{KBrF}_4$  [38].

С учетом изложенного обработку экспериментальных данных проводили по известным кинетическим уравнениям (сокращающейся сферы, Яндера и Кранка–Гистлинга–Броунштейна). Обработка результатов экспериментов с применением уравнений формальной кинетики топохимических реакций показала, что экспериментальные данные наиболее хорошо аппроксимируются прямой линией в координатах уравнения Кранка–Гистлинга–Броунштейна  $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot \tau$  где  $\alpha$  – степень превращения,  $k$  – константа скорости,  $\tau$  – температура). Результаты линейаризации на примере данных по синтезу  $\text{RbBrF}_4$  представлены на рисунке 2.22.

По тангенсам углов наклона линий, аппроксимирующих экспериментальные зависимости изменения степеней превращения от времени взаимодействия (рисунок 2.21) при различных температурах, были определены значения наблюдаемых констант скоростей реакции ( $k$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) для процесса взаимодействия фтора с неподвижным слоем  $\text{MeBr}$ ; численные их значения для случая  $\text{RbBrF}_4$  представлены в таблице 2.20, их зависимость от обратной температуры – на рисунке 2.23.

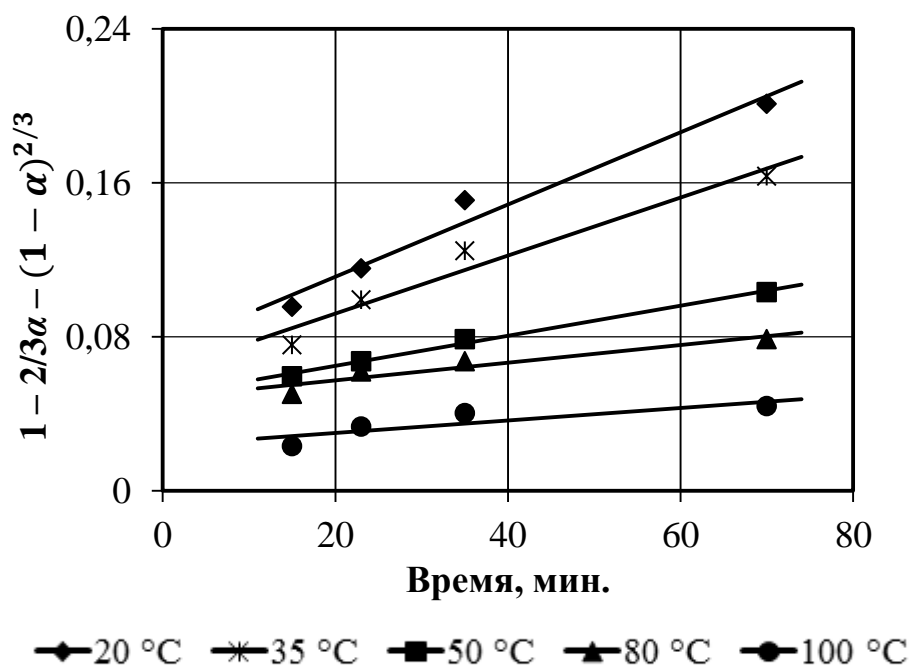


Рис. 2.22. Линеаризация данных по синтезу  $\text{RbBrF}_4$  в координатах уравнения Кранка-Гистлинга-Броунштейна

Таблица 2.20 – Значения констант скорости реакции синтеза  $\text{RbBrF}_4$  от температуры

$T, \text{K}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k_T$	$\ln k_T$
293	0,00341	0,00429	-5,45
308	0,00325	0,00359	-5,63
323	0,00309	0,00271	-5,91
353	0,00283	0,00220	-6,12
373	0,00268	0,00108	-6,83

В таблице 2.21 приведены найденные по тангенсу угла наклона аппроксимирующей прямой (рисунок 2.23) значения кажущихся энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций синтеза тетрафтороброматов рубидия и цезия. Также в качестве справочного значения приведены аналогичные значения для газофазного синтеза  $\text{KBrF}_4$ .

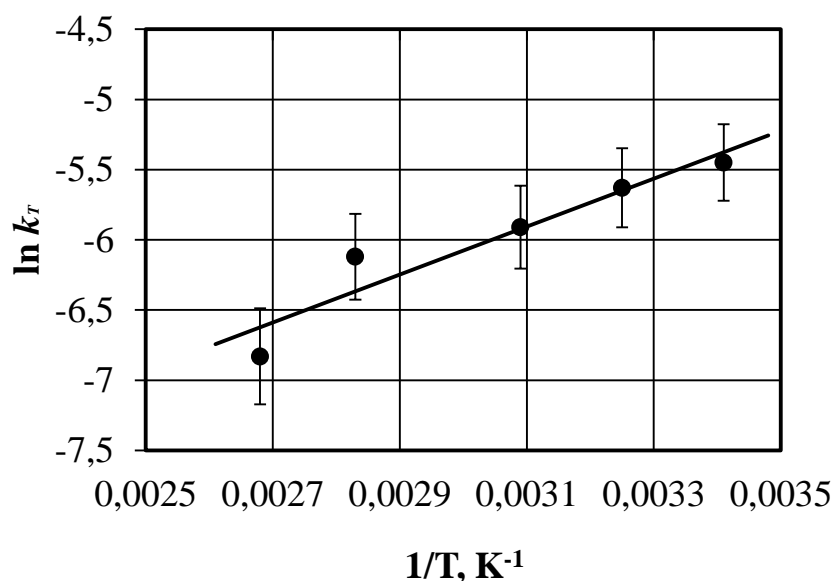


Рис. 2.23. Зависимость логарифма константы скорости реакции синтеза  $\text{RbBrF}_4$  от обратной температуры

Таблица 2.21 – Значения кажущихся энергий активации и предэкспоненциальных множителей для процессов синтеза  $\text{KBrF}_4$ ,  $\text{RbBrF}_4$  и  $\text{CsBrF}_4$  газофазным методом

Продукт реакции (2.19)	$E_a^*$ , кДж/моль	$k_0$ , с <sup>-1</sup>
$\text{KBrF}_4$	17 [38]	$2,84 \cdot 10^{-6}$ [38]
$\text{RbBrF}_4$	12,8	$2,75 \cdot 10^{-5}$
$\text{CsBrF}_4$	11,0	$3,72 \cdot 10^{-5}$

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

Также следует отметить на закономерное уменьшение значений энергии активации для процессов синтеза тетрафтороброматов при

изменении катиона металла от натрия к цезию. Аналогично рассмотренному выше жидкофазному способу синтеза это может быть объяснено малой долей ковалентной связи в CsBr, в связи с чем он легко вступает в реакцию с BrF<sub>3</sub> без необходимости дополнительной температурной активации. В случае бромида калия доля ковалентной полярной связи несколько выше, что приводит к усилению влияния температуры на скорость реакции и, следовательно, повышению значения кажущейся энергии активации.

#### 2.4. Выводы к главе 2

По итогам исследования жидкофазного и газофазного методов – наиболее распространённых способов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов – можно сделать следующие выводы:

1. Изучена термодинамика процесса взаимодействия жидкого трифторида брома с хлоридами рубидия и цезия; впервые экспериментально определены значения термодинамических функций тетрафтороброматов рубидия и цезия:

$$\Delta_f H^\circ_{\text{RbBrF}_4} = -980,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ_{\text{CsBrF}_4} = -1024,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta C_p^\circ_{\text{RbBrF}_4} = 118,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta C_p^\circ_{\text{CsBrF}_4} = 100,7 \text{ кДж/моль}.$$

2. Определена растворимость тетрафтороброматов рубидия и цезия в трифториде брома в интервале температур 30–70 °С. По характеру изменения растворимостей как функций температуры рассчитаны значения энтальпий плавления:

$$\Delta_m H^\circ_{\text{RbBrF}_4} = 5,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_m H^\circ_{\text{CsBrF}_4} = 6,1 \text{ кДж/моль};$$

3. Исследованы кинетические закономерности синтеза тетрафтороброматов калия, рубидия и цезия из их хлоридов



жидкофазным методов. Значения энергии активации для процессов получения  $\text{KBrF}_4$ ,  $\text{RbBrF}_4$  и  $\text{CsBrF}_4$  составили 11,1; 7,6; 7,2 кДж/моль соответственно. Уменьшение значений в этом ряду связано с увеличением степени ионности связи по группе веществ  $\text{KCl}$ – $\text{RbCl}$ – $\text{CsCl}$ , являющихся исходными соединениями в реакциях газофазного синтеза. Чем меньше степень ионности связи в исходном соединении, тем большее влияние температурная активация оказывает на ход процесса и тем выше значение кажущейся энергии активации.

4. Изучены кинетические закономерности синтеза тетрафтороброматов рубидия и цезия газофазным методом из их бромидов. Значения кажущихся энергий активации составили 12,8 и 11,0 кДж/моль соответственно. Показано отрицательное влияние температурного фактора на выход реакций и их скорость, следовательно, целесообразно использование газофазного метода синтеза при температурах, не превышающих комнатную.

### **Глава 3. Изучение свойств тетрафтороброматов щелочных металлов**

Настоящая глава посвящена изучению некоторых физико-химических и физико-механических свойств полученных тетрафтороброматов щелочных металлов – таких, как плотность, термическая устойчивость, кристаллические структуры и некоторые другие. Для изучения этих свойств применялись тетрафтороброматы, синтезированные по жидкофазной методике вследствие их более высокой чистоты по сравнению с соединениями, полученными газофазным способом. С целью предотвращения гидролиза на стадии подготовки проб все операции проводились в сухом боксе, конструкция которого описана в работе [110].

#### **3.1. Микроскопические исследования и определение основных физико-механических свойств тетрафтороброматов щелочных металлов**

Физико-механические свойства, такие как насыпная и истинная плотность, дисперсный состав и некоторые другие, являются важными характеристиками твёрдых продуктов, необходимыми для паспортизации новых соединений и разработки методик обращения с ними.

Поскольку дисперсный состав твёрдого соединения зависит от условий его синтеза, то для обеспечения воспроизводимости измерений синтез вели в термостатированной тefлоновой колбе при постоянном перемешивании. Определение распределения частиц по размерам проводили визуально-микроскопическим методом на цифровом микроскопе DMBA-310 (Motic, Германия). После обработки данных были получены графические зависимости содержания фракции частиц тетрафтороброматов от их средних диаметров, представленные на рисунке 3.1; там же приведены гранулометрические составы исходных хлоридов.

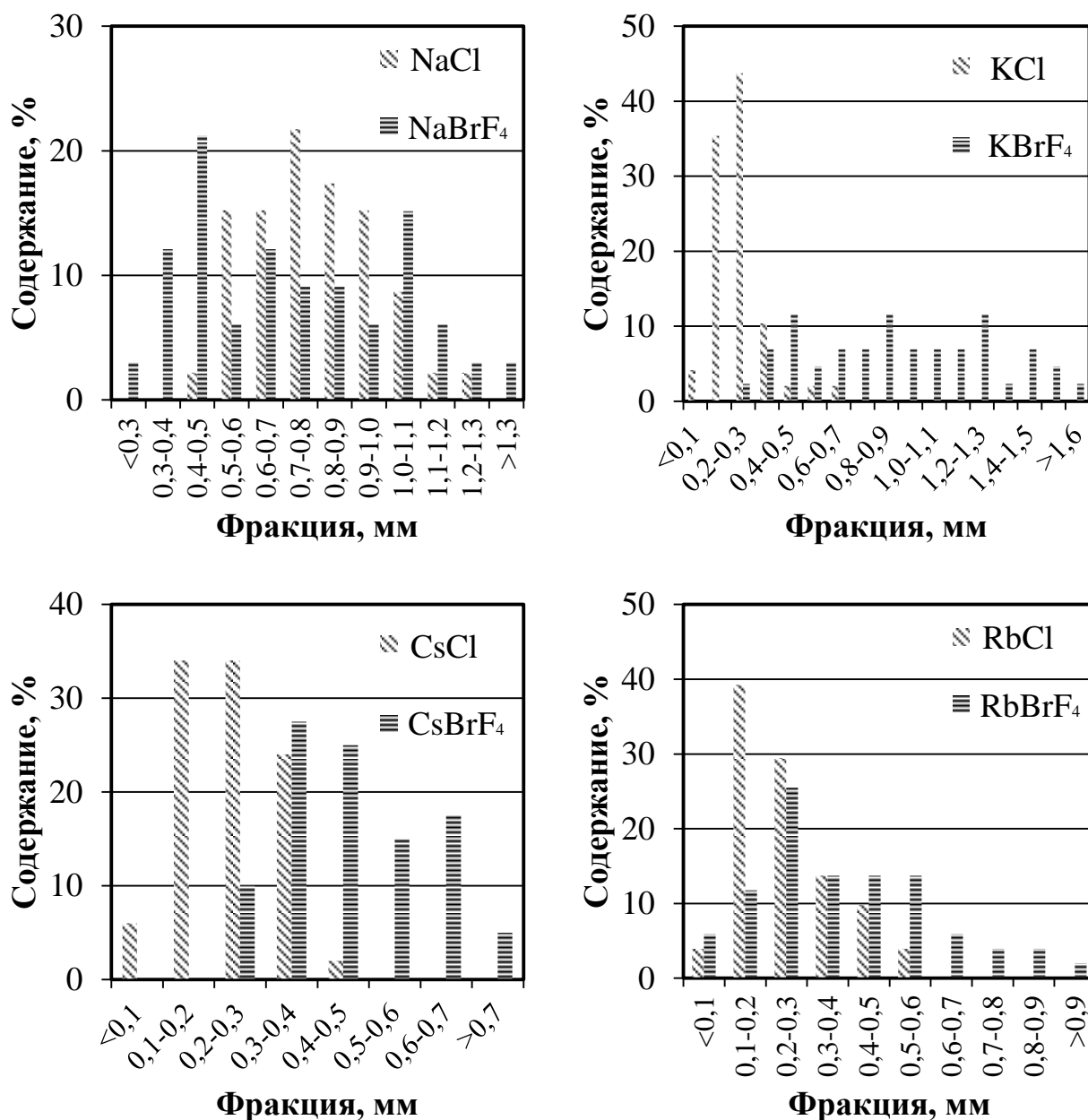


Рис. 3.1. Распределение частиц по размерам тетрафтороброматов щелочных металлов и исходных хлоридов

Из анализа полученных зависимостей можно сделать вывод, что в ходе синтеза тетрафтороброматов из хлоридов щелочных металлов происходит интенсивная агломерация и укрупнение частиц вследствие локального повышения температуры в реакционной зоне на границах реагирующих частиц.

Определение насыпной плотности тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия проводилось согласно методике, описанной в ГОСТ 19440-

94 [111]. Для этого брали цилиндрический мерный сосуд объёмом  $25 \text{ см}^3$  и, используя воронку с отверстием  $2,5 \text{ мм}$ , проводили его наполнение до момента начала рассыпания порошка через края сосуда. Далее на аналитических весах находили массу порошка тетрафторобромата через приращение массы мерного цилиндра и определяли насыпную плотность как отношение массы порошка к его объёму. Конечное значение плотности усредняли по результатам трёх измерений. Результаты измерений представлены в таблице 3.1.

Определение истинной плотности тетрафтороброматов проводилось пикнометрическим методом, описанным в работе [112]. Для этой цели использовали высокоточный пикнометр объёмом  $5 \text{ мл}$ , заполненный фреоном-113, инертным по отношению к тетрафтороброматам. Навеска  $\text{MeBrF}_4$  ( $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) массой  $m_1 = \sim 0,3 \text{ г}$  помещалась в пустой, предварительно взвешенный пикнометр массой  $m_2$ , после чего в пикнометр наливали  $\sim 3 \text{ мл}$  хладагента. Затем пикнометр опускали в ультразвуковую ванну для измельчения частиц тетрафторобромата и, следовательно, повышения точности измерения. Далее систему вакуумировали в течение короткого времени, чтобы удалить пузырьки газов, присутствующие в порах твёрдых частиц. По завершении описанных стадий подготовки порошка хладагент доливали до метки, получая тем самым систему с общим объёмом  $5 \text{ мл}$ . Пикнометр снова взвешивали для определения общей массы системы  $m_3$ . Истинная плотность рассчитывалась по следующей формуле:

$$\rho_{\text{MeBrF}_4} = \frac{m_1}{5 \text{ мл} - [(m_3 - m_2 - m_1) / \rho_{\text{фреона}}]}, \quad (3.1)$$

где  $m_n$  – массы, упомянутые в описании эксперимента;

$\rho_{\text{фреона}}$  – плотность фреона-113, определённая в калибровочном эксперименте;

$5 \text{ мл}$  – объём пикнометра.

Полученные значения истинной плотности для всего ряда тетрафтороброматов щелочных металлов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Насыпные и истинные плотности тетрафтороброматов щелочных металлов

Соединение	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>
NaBrF <sub>4</sub>	0,92	3,45
KBrF <sub>4</sub>	0,75 [38]	3,0 [38]
RbBrF <sub>4</sub>	1,07	3,29
CsBrF <sub>4</sub>	1,19	3,98

### **3.2. Исследование состава тетрафтороброматов натрия, цезия и рубидия**

В настоящем разделе работы приведены результаты исследования химического и фазового состава тетрафтороброматов щелочных металлов, полученных по жидкофазной методике.

#### **3.2.1. Исследование элементного состава тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия**

Описанные в литературе [38,113] методы анализа тетрафтороброматов на содержание щелочного металла, брома и фтора обладают достаточной степенью точности ~0,2–1%, однако недостаточной экспрессностью. В связи с развитием современных методов физико-химического анализа в настоящей работе была предпринята попытка разработать методики повышенной экспрессности без значительной потери в точности получаемых значений.

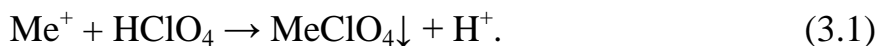
##### ***Пробоподготовка***

Перевод полученных соединений в жидкую фазу проводился путём их гидролиза слабым раствором аммиака по методике, описанной в работе [113].

Вследствие бурного характера реакции взаимодействия тетрафтороброматов с водой, а также учитывая высокую агрессивность этих соединений ко многим конструкционным материалам, гидролиз проводили в специально разработанной герметичной тефлоновой ёмкости. С целью наиболее полного улавливания газообразных продуктов ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{HF}$ ) содержимое ёмкости подвергалось интенсивному перемешиванию в течение 15 минут. Далее аликвоты гидролизата подвергали аналитической диагностике.

### ***Определение содержания рубидия и цезия***

В оригинальной методике [113] для определения щелочного металла предлагается использовать перхлоратный метод, основанный на осаждении металла согласно следующей схеме:



Данный способ обладает хорошей точностью, однако его недостатком является низкая степень экспрессности, а также необходимость работы с концентрированными растворами хлорной кислоты.

В настоящей работе проведена апробация количественного рентгенофлюоресцентного анализа для определения содержания рубидия и цезия. Для определения натрия такой метод оказался неприемлем вследствие необходимости создания вакуума в камере, что невозможно при работе с растворами.

Методика анализа заключалась в отборе пробы гидролизата объёмом 3 мл и помещении его в специальную кювету для съёмки. Далее в эту кювету добавляли 3 мл раствора хлорида бария с известной концентрацией, выступающего в качестве стандарта. После перемешивания кювета закрывалась рентгенопрозрачной майларовой плёнкой (Chemplex Industries, США) и помещалась в рентгенофлюоресцентный спектрометр. Измерения проводились на энергодисперсионном спектрометре ARL Quant'x EDXRF (ThermoScientific, США), снабжённом кремний-литиевым детектором с элементом Пельтье для активного охлаждения. Измерения проводились в два

этапа с целью применения оптимальных условий для получения интенсивностей основных линий щелочного металла из гидролизата и бария из стандартного раствора  $\text{BaCl}_2$ . При работе с растворами, содержащими рубидий, возбуждающее излучение генерировалось путём подачи на рентгеновскую трубку напряжения 28 кВ с использованием палладиевого фильтра; в случае исследования гидролизата тетрафторобромата цезия применяли напряжение 50 кВ и нужный участок спектра выделяли с помощью медного фильтра. Длительность измерений в обоих случаях составила 240 секунд (с учётом коэффициента счёта 0,5).

#### ***Определение содержания натрия***

В качестве метода количественного анализа на содержание натрия в настоящей работе применялся метод атомно-эмиссионного анализа. Измерения проводились на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICAР6300 (Thermoscientific, США). В качестве стандарта использовался эталонный раствор МЭС-1 (ООО НПП «Скат», Россия) с содержанием натрия 50 мг/л. Для повышения точности измерений во все растворы добавлялся 1 мл раствора нитрата скандия с массовой концентрацией 100 ppm в качестве внутреннего стандарта. Усреднение результатов проводилось по сериям, состоящим из 5 последовательных измерений.

#### ***Определение брома***

Количественный анализ на содержание брома проводился аналогично определению рубидия и цезия методом рентгенофлюоресцентного анализа. При съёмке использовался палладиевый фильтр с напряжением на рентгеновской трубке, равным 28 кВ.

С целью контроля результатов, полученных методом РФЛА применялся гравиметрический метод, основанный на предварительном переводе гидразином всех форм брома в растворе в бромид-ионную форму с последующим осаждением брома в виде бромида серебра  $\text{AgBr}$ .

### Определение фтора

Для определения содержания фтора в гидролизате применяли способ объёмного анализа, основанный на титровании раствора солями тория(IV) в присутствии индикатора ализаринсульфоната натрия [114].

Согласно данной методике аликвоту гидролизата смешивали с равным количеством безводного этилового спирта и добавляли 3 капли индикатора (0,05% водного раствора ализаринсульфоната натрия) и далее по каплям раствор соляной кислоты (разбавление 1:50 масс.) до появления жёлтого окрашивания. Затем полученный раствор титровали 0,01 н. раствором  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  до появления слабо-розового окрашивания.

Результаты элементного анализа по методикам, описанным выше, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты элементного анализа тетрафтороброматов щелочных металлов

Соединение	Содержание элементов, моль элемента/1 моль навески					
	Теоретическое			Найденное		
	Me	Br	F	Me	Br	F
$\text{NaBrF}_4$	1	1	4	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$	$4,0 \pm 0,02$
$\text{KBrF}_4$	1	1	4	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$	$4,0 \pm 0,02$
$\text{RbBrF}_4$	1	1	4	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$	$4,0 \pm 0,02$
$\text{CsBrF}_4$	1	1	4	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$	$4,0 \pm 0,02$

Следует отметить, что полученные результаты, показывающие соответствие реального состава стехиометрическому соотношению элементов, имели хорошую воспроизводимость только в случае пробоподготовки исходных тетрафтороброматов в сухом боксе. Если перед растворением пробы в герметичной тефлоновой ёмкости навески



подвергались даже кратковременному действию влаги воздуха, то результаты анализа показывали заниженное содержание брома и фтора в навесках.

### **3.2.2. Результаты исследования фазового состава тетрафтороброматов щелочных металлов**

Для доказательства отсутствия исходных хлоридов и фторидов металлов в тетрафтороброматах в настоящей работе проводилось исследование фазового состава получаемых продуктов. Также, в связи с тем, что в ряде экспериментов исследуемые навески тетрафтороброматов щелочных металлов могли подвергнуться гидролизу, дополнительно в работе устанавливали состав продуктов гидролиза.

В настоящем исследовании для установления фазового состава использовался метод рентгенофазового анализа на дифрактометре Stadi-P (Stoe, Германия). Для этого навески тетрафтороброматов выдерживали в течение суток на открытом воздухе, затем запаивали в капилляры Линдемманна и проводили измерение. При съёмке использовались следующие установки:  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, германиевый монохроматор, детектор Mythen1K, угол поворота детектора  $0,8^\circ$ , время сбора данных – 20 с. Полученные дифрактограммы тетрафтороброматов калия и цезия представлены на рисунке 3.2; дифрактограммы продуктов их гидролиза представлены на рисунке 3.3. В случае  $\text{NaBrF}_4$  и  $\text{RbBrF}_4$  дифрактограммы имели вид, аналогичный  $\text{KBrF}_4$ .

Согласно полученным дифрактограммам можно сделать вывод об отсутствии в конечных продуктах исходных галогенидов щелочных металлов (в пределах точности рентгенофазового анализа). Все рефлексы на дифрактограммах принадлежат тетрафтороброматам щелочных металлов согласно результатам сопоставления с базой PDF-2.

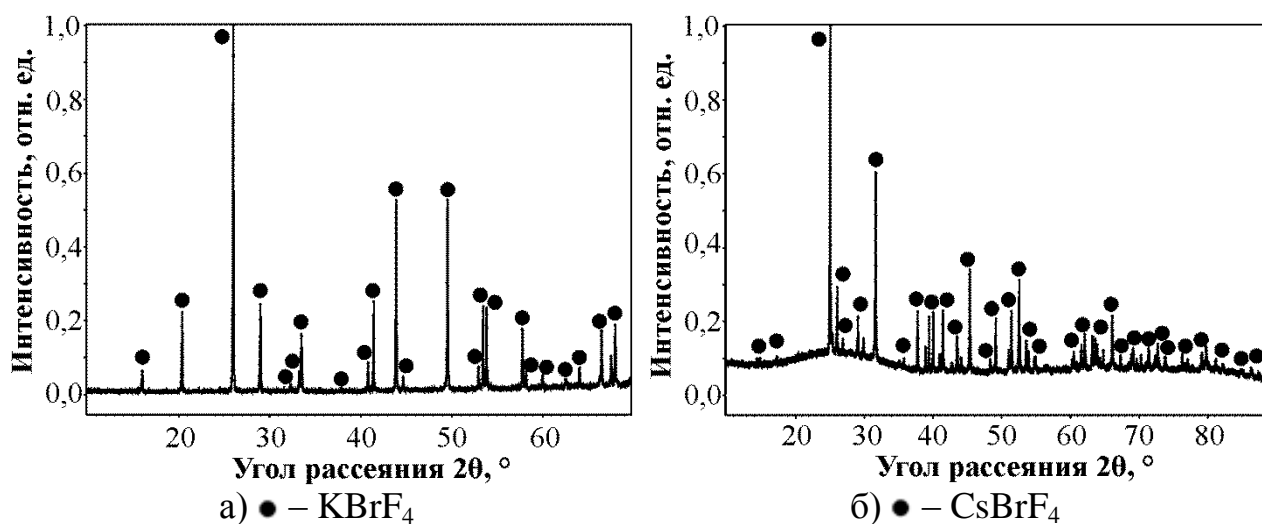


Рис. 3.2. Дифрактограммы тетрафторброматов калия и цезия

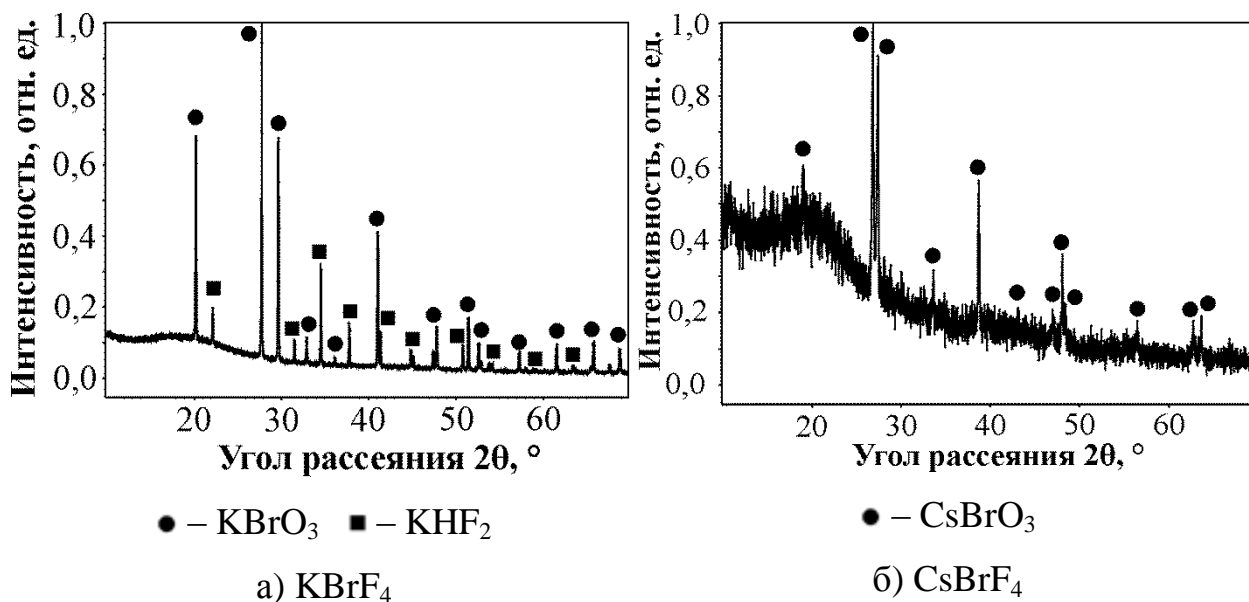


Рис. 3.3. Продукты гидролиза тетрафторброматов калия и цезия

При анализе дифрактограмм продуктов гидролиза тетрафторброматов натрия, калия и рубидия было отмечено присутствие двух кристаллических фаз: бромата щелочного металла  $\text{MeBrO}_3$  и его бифторида  $\text{MeHF}_2$ . При идентификации аналогичной дифрактограммы для случая тетрафторбромата цезия было отмечено только присутствие рефлексов бромата цезия  $\text{CsBrO}_3$ , однако вследствие того, что продукт гидролиза представлял собой пастообразное вещество с большим содержанием жидкой фазы, был сделан вывод, что в данном продукте также содержится и  $\text{CsHF}_2$  (возможно, и другие полигидрофториды), являющийся чрезвычайно гигроскопичным.

Таким образом, суммарное уравнение гидролиза тетрафтороброматов щелочных металлов выглядит следующим образом:



Следует отметить, что предложенная схема взаимодействия является реакцией диспропорционирования, поскольку единственным элементом, изменяющим степень окисления, является бром, входящий в состав тетрафторобромата.

### **3.3. Исследование термической устойчивости тетрафтороброматов рублидия и цезия**

Как было показано ранее в литературном обзоре, к настоящему времени отсутствуют сведения о характере термического разложения тетрафтороброматов рублидия и цезия. Таким образом, установление соответствующих зависимостей является актуальной задачей, поскольку большинство процессов, в которых могут найти своё применение тетрафтороброматы щелочных металлов, протекают при повышенных температурах.

Исследование термической устойчивости  $\text{RbBrF}_4$  и  $\text{CsBrF}_4$  проводилось на совмещённом ТГ/ДТ/ДСК-анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США) в инертной атмосфере аргона. Скорость нагрева составляла 10 °/мин. Исследование процессов разложения проводили в графитовых тиглях, являющихся достаточно устойчивыми к коррозионному воздействию тетрафтороброматов. Полученные ТГ- и ДСК-кривые представлены на рисунке 3.4.

На кривых изменения теплового потока можно отметить ряд эффектов. Ниже рассмотрим каждый из них подробнее.

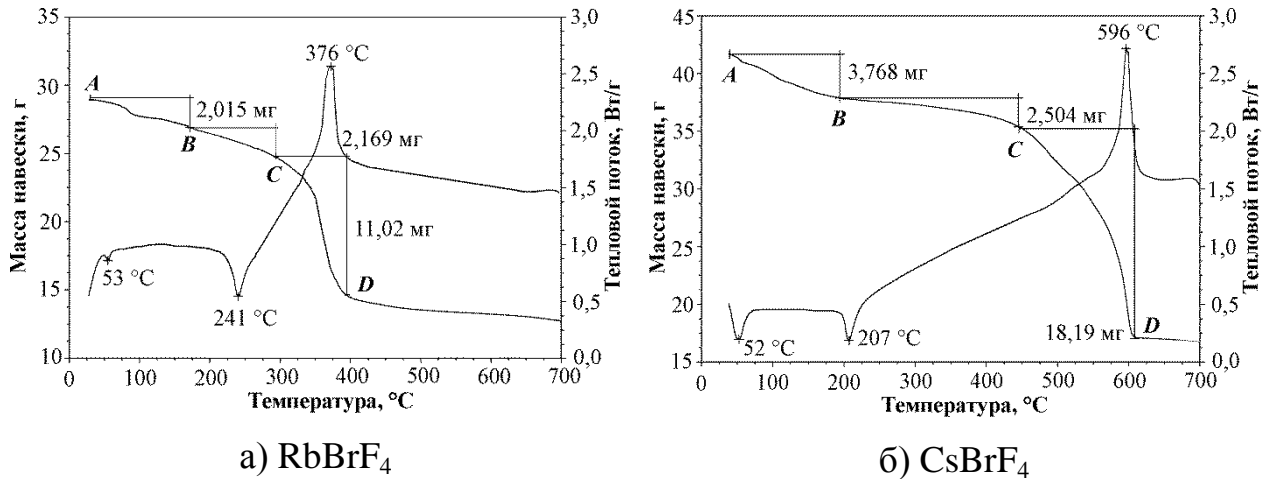


Рис. 3.4. ТГ- и ДСК-кривые процессов термического разложения тетрафторброматов рубидия и цезия (экзо-эффекты направлены вверх)

Первый эндотермический эффект на обоих ДСК-кривых с вершиной при 52–53 °С соответствует удалению из системы остатков фреона ( $t_{\text{кип}}=47,5$  °С), а также брома ( $t_{\text{кип}}=58,2$  °С). Последний присутствует в системе в результате частичного гидролиза образца вследствие его нахождения в открытой системе перед установкой в термоанализатор. Площадь данного пика не является постоянной и зависит преимущественно от количества остаточного фреона в тетрафторбромате.

Следующие эндотермические эффекты с вершинами при 241 °С (для RbBrF<sub>4</sub>) и 207 °С (для CsBrF<sub>4</sub>) соответствует плавлению образца, что было подтверждено также визуальным осмотром при открытом нагреве в токе азота. Экстраполяцией границ рассматриваемых пиков можно определить расположения точек начала плавления тетрафторброматов рубидия и цезия, которые соответственно равны:  $t_{\text{пл}}^{\text{RbBrF}_4} = 223$  °С;  $t_{\text{пл}}^{\text{CsBrF}_4} = 194$  °С.

Следующий тепловой эффект является экзотермическим с пиками, лежащими в точках 376 °С (RbBrF<sub>4</sub>) и 596 °С (CsBrF<sub>4</sub>). По аналогии с исследованиями, проведёнными для тетрафторбромата калия [38] можно предположить, что в указанных местах происходит интенсивное разложение RbBrF<sub>4</sub> и CsBrF<sub>4</sub>, сопровождающееся взаимодействием паров трифторида брома со стенками тиглей.

Также несколько характерных стадий можно отметить при анализе ТГ-кривых на рисунке 3.4. Присутствующая на обеих дериватограммах стадия первоначальной потери массы (участок *A–B*) соответствует удалению из системы остаточного фреона, брома и, возможно, промежуточных продуктов гидролиза тетрафтороброматов. Помимо этого дополнительное падение массы на этой стадии обусловлено медленным разложением тетрафтороброматов при нагревании вследствие удаления паров трифторида брома над навеской током аргона.

Дальнейшая стадия замедленного падения массы (участок *B–C*), особенно характерная для  $\text{CsBrF}_4$ , обусловлена исключительно термическим разложением навески тетрафторобромата в отсутствие других летучих примесей.

Последняя стадия разложения (участок *C–D*) характеризуется высокой скоростью потери массы и обусловлена интенсивным разложением образцов тетрафтороброматов.

По окончании данной стадии и при дальнейшем нагреве образца изменения массы в системе практически не наблюдается. Незначительное её падение связано с уменьшением массы тиглей, что дополнительно подтверждается независимым взвешиванием после охлаждения термоанализатора.

В таблице 3.3 сведены термические характеристики тетрафтороброматов рубидия и цезия, описанные в настоящем разделе, а также соответствующие характеристики тетрафтороброматов натрия и калия, известные из литературных данных.

Таблица 3.3 – Сравнительные термические характеристики тетрафтороброматов щелочных металлов

	Соединение			
	NaBrF <sub>4</sub>	KBrF <sub>4</sub>	RbBrF <sub>4</sub>	CsBrF <sub>4</sub>
Температура плавления, °С	Разлаг. [86]	284 [38]	223	194
Точка максимальной скорости разложения, °С	~220 [86]	284 (инкогр. плав.) [38]	~376	~596

При совокупном анализе термических данных могут быть отмечены некоторые закономерности в изменении свойств тетрафтороброматов щелочных металлов в пределах группы. Так, от натрия к цезию возрастает термическая устойчивость тетрафтороброматов. NaBrF<sub>4</sub> полностью разлагается при 220 °С, а термическое разложение CsBrF<sub>4</sub> завершается только при 600 °С. Такая закономерность объясняется изменением поляризующей способности катиона щелочного металла. Ион натрия, обладая наименьшим ионным радиусом в группе щелочных металлов, оказывает сильное поляризующее действие на легко поляризуемый анион BrF<sub>4</sub><sup>-</sup>, тем самым снижая устойчивость всего соединения в целом. Что касается цезия, то его ионный радиус много больше радиуса Na<sup>+</sup>, что отражается на его сравнительно меньшей поляризующей способности и, следовательно, на высокой устойчивости CsBrF<sub>4</sub>.

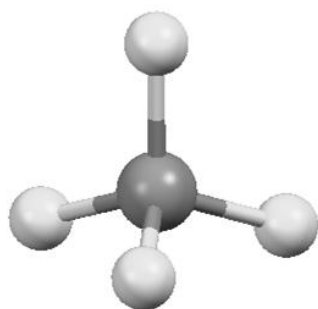
Кроме того, наблюдается обратная закономерность в изменении температур плавления: от натрия к цезию температура плавления тетрафтороброматов уменьшается. Наивысшая она у KBrF<sub>4</sub> (поскольку NaBrF<sub>4</sub> разлагается ещё до теоретической точки плавления), а наименьшая – у CsBrF<sub>4</sub>. Следует отметить, что наблюдаемые закономерности характерны для многих однотипных соединений щелочных металлов (например, для их фторидов), что косвенно подтверждает корректность полученных данных.

### 3.4. Кристаллографические исследования структур тетрафтороброматов щелочных металлов

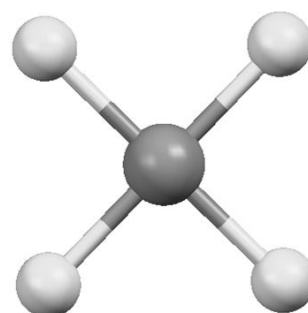
В настоящем разделе диссертационного исследования расчётными методами проведено обоснование однозначности формы аниона  $[\text{BrF}_4]^-$  в составе тетрафтороброматов щелочных металлов, а также приведены описания и результаты экспериментов по определению отсутствующей в кристаллографических базах данных кристаллической структуры тетрафторобромата цезия. Помимо этого приведены результаты исследований структуры тетрафторобромата с повышенным содержанием трифторида брома состава  $\text{CsBrF}_4 \cdot \text{BrF}_3$ .

#### 3.4.1. Обоснование формы аниона $\text{BrF}_4^-$ в составе тетрафтороброматов щелочных металлов

В литературном обзоре было показано, что к настоящему времени у исследователей нет окончательного мнения по поводу типа координации атомов фтора вокруг атома брома в составе тетрафтороброматов (рисунок 3.5), поэтому решение этой задачи стало первым этапом кристаллографических исследований. В качестве объекта изучения был выбран тетрафторобромат калия как наиболее исследованный представитель этого класса соединений.



а) тетраэдр



б) плоский квадрат

Рис. 3.5. Возможные типы строения иона  $\text{BrF}_4^-$  в составе  $\text{MeBrF}_4$

Определение типа координации аниона может быть проведено двумя способами: детальным анализом дифрактограммы порошка, полученной при эксперименте с высоким разрешением, а также методами компьютерного квантовохимического моделирования.

### *Анализ дифрактограммы $KBrF_4$*

Дифрактограмма тетрафторобромата калия была получена в ходе дифракционного эксперимента, поставленного в лаборатории химии фтора Технического университета Мюнхена (г. Мюнхен, Германия). Эксперимент проводился на заполненных веществом капиллярах Линдемманна диаметром 0,3 мм на дифрактометре Stadi-P (Stoe, Германия) со следующими условиями съемки:  $CuK\alpha$ -излучение, германиевый монохроматор, детектор Mythen1K, угол поворота детектора  $0,8^\circ$ , время сбора данных – 20 с. Индексирование дифрактограммы проводилось штатным программным обеспечением (WinXPow). Дальнейшая обработка по алгоритму Ле Баля [115] проводилась посредством программного обеспечения Jana2006 [116]. Полученная дифрактограмма представлена на рисунке 3.6. В таблице 3.4 приведены параметры элементарной ячейки тетрафторобромата калия, полученные в результате индексирования дифрактограммы.

Таблица 3.4 – Параметры кристаллической решётки  $KBrF_4$

Источник	Тип решётки	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Наст. работа	Тетрагональная объёмноцентр.	6,192	11,108	425,9
Работа [54]	Тетрагональная объёмноцентр.	6,168	11,097	422,1

Приведённые значения параметров кристаллической решётки тетрафторобромата калия хорошо согласуются с данными, полученными ранее и опубликованными в работах других авторов. Весьма небольшое отклонение между экспериментальной и расчётной дифрактограммами (рисунок 3.6) также свидетельствует о правильности полученных значений параметров кристаллической решётки.



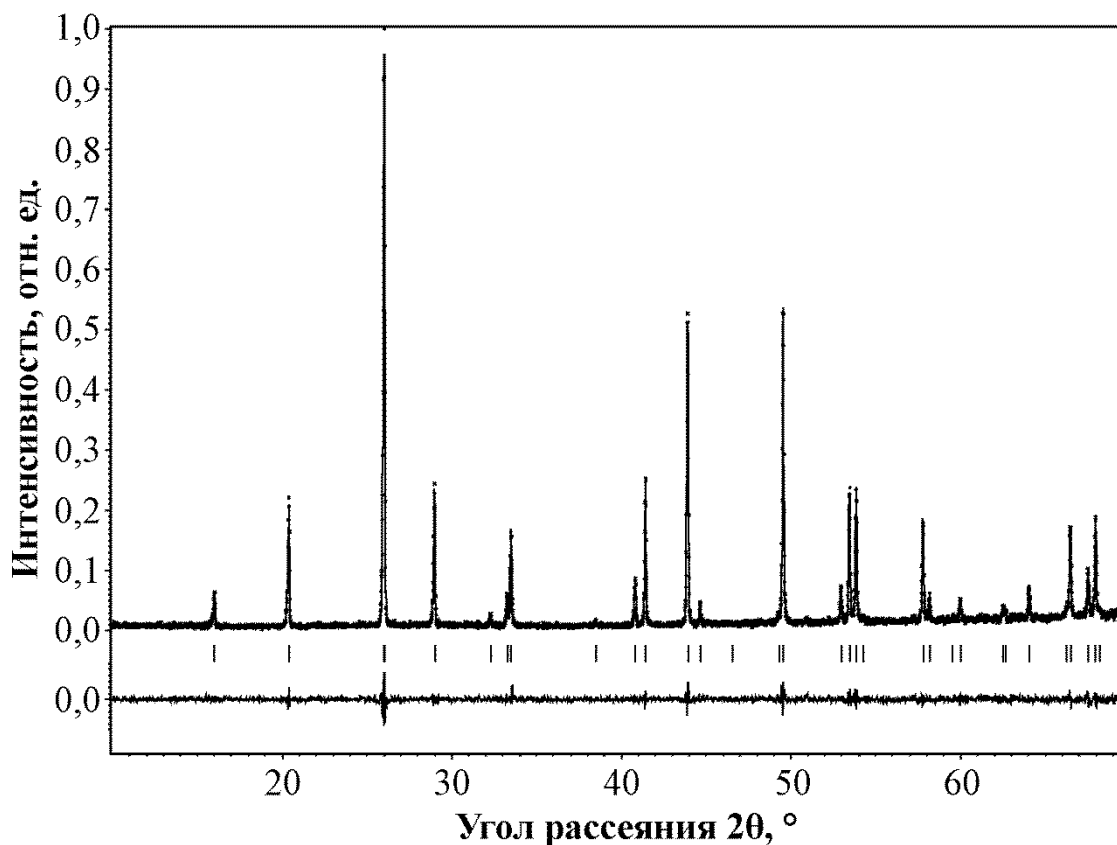
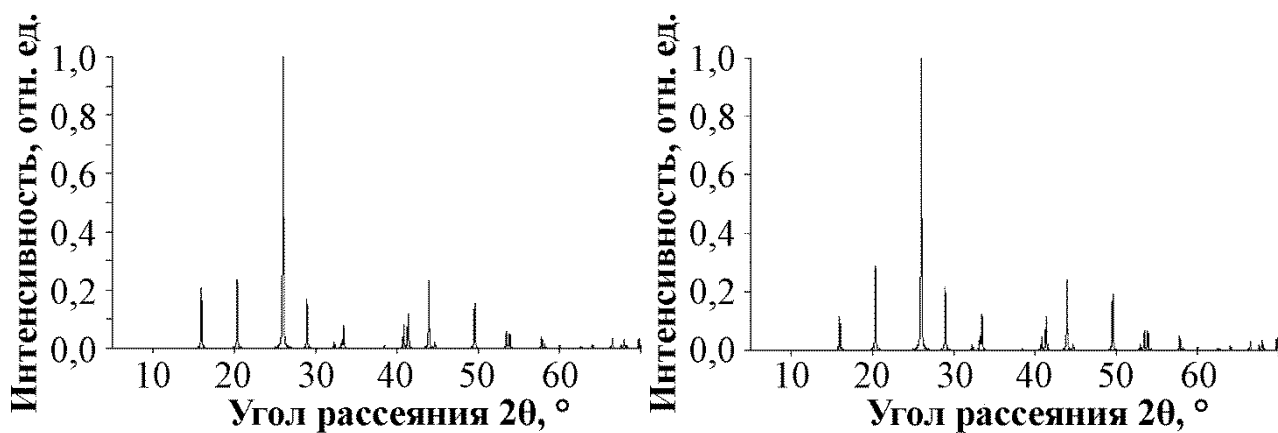


Рис. 3.6. Дифрактограмма поликристаллического образца  $\text{KBrF}_4$   
 Съёмка при 293 К; расчётная аппроксимация показана сплошной линией, дифференциальная кривая показана в нижней части; рассчитанные положения рефлексов отмечены штрихами.

Для ответа на вопрос о типе координации иона  $\text{BrF}_4^-$  использовался метод сравнения полученной дифрактограммы с расчётными дифрактограммами для обоих возможных случаев. Расчёт проводился с помощью программного комплекса Mercury CSD 2.0 [117]. Расчётные дифрактограммы представлены на рисунке 3.7.



а) тетраэдрический ион  $\text{BrF}_4^-$

б) плоский ион  $\text{BrF}_4^-$

Рис. 3.7. Расчётные дифрактограммы тетрафторобромата калия

Вследствие того, что атомы фтора вносят небольшой вклад в рассеяние рентгеновского излучения, местоположение большинства рефлексов и соотношение их интенсивностей мало зависит от типа координации. Тем не менее на дифрактограммах можно наблюдать небольшие различия в интенсивностях и мультиплетности некоторых пиков при детальном рассмотрении. В целом можно отметить, что расчётная дифрактограмма для плоской координации имеет наибольшее сходство с экспериментальными данными.

### ***Подтверждение типа координации методами квантовохимических расчётов***

Вывод о существовании той или иной координации иона  $\text{BrF}_4^-$  можно также сделать на основании сравнительного исследования энергетической устойчивости обоих типов координаций методами квантовохимических расчётов. В качестве основополагающего критерия для расчёта устойчивости можно выбрать поведение функции  $E = f(V)$ , где  $E$  – полная энергия структуры, приходящаяся на одну элементарную ячейку, а  $V$  – объём ячейки. При условии, что структура является устойчивой, на данной зависимости будет наблюдаться выраженный минимум, лежащий в окрестности точки, соответствующей экспериментальному объёму элементарной ячейки.

В настоящем исследовании определение значений энергии как функции объёма элементарной ячейки проводилось в рамках теории DFT в программном пакете ABINIT [118,119] с использованием метода псевдопотенциалов и базиса плоских волн: в данной работе применялись псевдопотенциалы, разработанные в Fritz Haber Institute и доступные для загрузки на вебсайте программы [120]. Учёт обменно-корреляционного вклада проводился в его обобщённом градиентном приближении (GGA) посредством функционала Perdew-Burke-Ernzerhof [121]. Энергия обрыва базиса плоских волн составила 40 Ха; пороговое значение при расчёте самосогласованного поля было выбрано равным  $10^{-5}$  Ха. В основе разбиения

зоны Бриллюэна лежала сетка Монкхорста–Пака с размерами  $16 \times 16 \times 16$ . Полученные результаты в виде графических зависимостей  $E = f(V)$  представлены на рисунке 3.8.

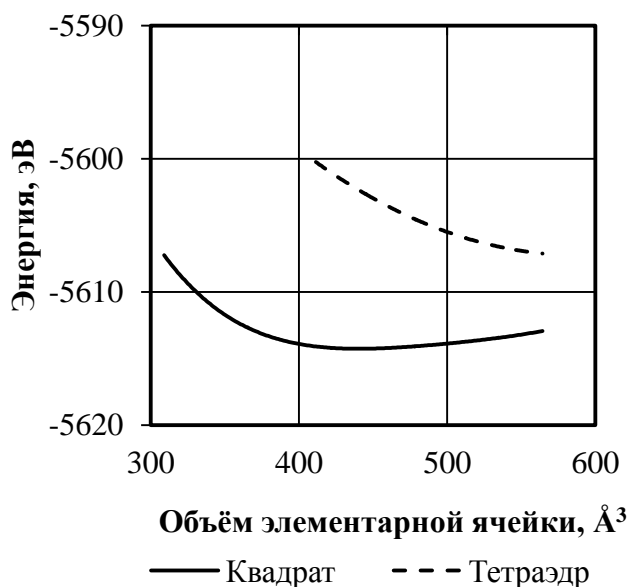


Рис. 3.8. Устойчивость структуры  $\text{KBrF}_4$  при различном строении иона  $\text{BrF}_4^-$

Кривая  $E = f(V)$  на рисунке 3.8, соответствующая тетраэдрической координации  $\text{BrF}_4^-$ , 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  $\text{BrF}_4^-$ , имеет выраженный минимум, соответствующий значению объема ячейки  $430 \dots 450 \text{ Å}^3$ . Полученное расчётное значение объема достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными и позволяет сделать заключение об устойчивости именно плоской конфигурации иона  $\text{BrF}_4^-$  в составе  $\text{KBrF}_4$ . Поскольку показано [54], что тетрафтороброматы натрия и рубидия изоструктурны  $\text{KBrF}_4$ , то данный вывод распространяется и на них. В случае тетрафторобромата цезия требуется проведение дополнительных исследований вследствие отсутствия сведений о его кристаллической структуре.

### 3.4.2. Исследование кристаллической структуры тетрафторобромата цезия

В ходе литературного обзора было показано, что единственными сведениями о кристаллической структуре тетрафторобромата цезия, известными к настоящему времени, являются данные о типе его кристаллической решётки (тетрагональная примитивная) и её параметрах.

Однако при попытке определить число структурных единиц  $\text{CsBrF}_4$ , необходимое для расчёта атомных позиций в элементарной ячейке, обнаруживается противоречие. Согласно следующей формуле число структурных единиц равно:

$$Z = \frac{V \cdot N_A \cdot \rho}{M},$$

где  $V$  – объём элементарной ячейки;

$N_A$  – число Авогадро;

$\rho$  – плотность;

$M$  – молярная масса.

При расчёте значения  $Z$  для тетрафторобромата цезия по известным данным получается следующее значение:

$$Z = \frac{692,2 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 3,98 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3}{289 \text{ г/моль}} = 5,7,$$

что указывает на некорректность величин, используемых в расчёте. Для решения данного противоречия в настоящей работе проведено уточнение типа и параметров кристаллической решётки методом рентгенофазового анализа поликристаллического образца с последующим подтверждением результата компьютерным квантовохимическим расчётом.

Все работы по обращению и экспериментам с тетрафтороброматом цезия проводились в лаборатории химии фтора Технического университета Мюнхена. Подготовка образца  $\text{CsBrF}_4$ , синтезированного по жидкофазной методике, проводилась в атмосфере сухого и очищенного аргона

(WestfalenAG, Германия) в герметичном перчаточном боксе (MBraun, Германия) для исключения контакта вещества с влагой воздуха ( $\text{H}_2\text{O} < 1\text{ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 1\text{ppm}$ ). Для выполнения рентгенофазового анализа поликристаллического образца  $\text{CsBrF}_4$  применялся дифрактометр Stadi-P (Stoe, Германия) с установленным Ge-монохроматором и детектором Mythen1K, генерирующий  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение. Обработка данных проводилась с использованием штатного программного обеспечения WinXPow [122]. Съёмка образца проводилась в геометрии Дебая-Шерера с использованием капилляров Линдемманна с внутренним диаметром 0,3 мм. Измерение проводилось в виде серии 4 последовательных экспериментов с общим временем экспозиции 16 часов. Шаг детектора составил  $0,15^\circ$ , время сбора данных – 20 с. При обработке данных использовались результаты первого измерения из серии; данные последующих измерений применялись для установления пиков возможных продуктов коррозии капилляров при контакте с  $\text{CsBrF}_4$ . Последующий полнопрофильный анализ по методам Ле Баля и Ритвельда проводился в программном обеспечении Jana2006 [116].

При индексировании полученной дифрактограммы было найдено решение в орторомбической установке со следующими параметрами кристаллической решётки:  $a = 5,6413(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,8312(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,2687(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 472,79(11) \text{ \AA}^3$  при 293 К. В качестве наиболее вероятной пространственной группы была выбрана объёмно-центрированная орторомбическая группа *Immm*. Таким образом, с учётом приведённого выше объёма элементарной ячейки  $\text{CsBrF}_4$  становится возможным рассчитать число структурных единиц  $Z$ :

$$Z = \frac{472,79 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 3,98 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3}{289 \text{ г/моль}} = 3,92.$$

Округляя до ближайшего целого значения, получаем, что на одну элементарную ячейку приходится 4 формульных единицы  $\text{CsBrF}_4$ .

Следует отметить, что тип и параметры решётки рассматриваемого соединения во многом сходны с тетрафтороауратом цезия  $\text{CsAuF}_4$ , структура которого исследована ранее Мюллером и коллегами (соответственно: *Immm*,  $a = 5,486(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,589(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,655(12) \text{ \AA}$ ,  $V = 457,44 \text{ \AA}^3$ ) [123]. Исходя из того, что  $\text{KBrF}_4$  и  $\text{KAuF}_4$  являются изоструктурными соединениями [54], а также из предположения, что такое же отношение должно наблюдаться у  $\text{CsBrF}_4$  и  $\text{CsAuF}_4$ , была сделана попытка использовать атомные позиции тетрафтороаурата цезия в качестве стартовых значений при расчёте структуры  $\text{CsBrF}_4$  по методу Ритвельда. Результаты расчёта представлены в сводной таблице 3.5 и на рисунке 3.9 в виде обработанной дифрактограммы.

Таблица 3.5 – Параметры и результаты эксперимента по определению кристаллической структуры тетрафторобромата цезия.

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$\text{CsBrF}_4$
Внешний вид и цвет	Бесцветный порошок
Молярная масса, г/моль	288,8
Тип кристаллической решётки	Орторомбическая
Пространственная группа	<i>Immm</i> (№ 71)
$a, \text{ \AA}$	5,6413(8)
$b, \text{ \AA}$	6,8312(9)
$c, \text{ \AA}$	12,2687(17)
Объём ячейки, $\text{ \AA}^3$	472,89(11)
Число формульных единиц $Z$	4
Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>	4,06
Тип и длина волны излучения в эксперименте, $\text{ \AA}$	$\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ ; 1,5406
Температура эксперимента, К	293
$R_p, wR_p$	0,047; 0,064

Параметр	Значение
$R(F^2)$ , $wR(F^2)$	0,083; 0,084
Интервал $2\theta$ в эксперименте (мин., макс., шаг)	10; 88,735; 0,015
Интервал $2\theta$ в расчёте (мин., макс.)	10; 88,735

Как следует из достаточно небольшого расхождения между экспериментальной и теоретической дифрактограммами, тетрафторобромат и тетрафтороаурат цезия являются изоструктурными по аналогии с  $\text{KBrF}_4$  и  $\text{KAuF}_4$ . Следует отметить, что вследствие ограниченной длительности дифракционных экспериментов по причине постепенной коррозии капилляров Линдемана при контакте с  $\text{CsBrF}_4$  только атомы цезия и брома были рассчитаны с учётом их температурных колебаний в анизотропном приближении. Для атомов фтора удалось применить только изотропное приближение, в то время как для атома F(3) параметр изотропных температурных колебаний пришлось зафиксировать в виде константы. Полученные в ходе расчёта асимметричный элемент и элементарная ячейка тетрафторобромата цезия представлены на рисунках 3.10 и 3.11.

При анализе асимметричного элемента ячейки тетрафторобромата цезия, представленного на рисунке 3.10, было установлено, что длины связей  $\text{Br}-\text{F}$  в практически квадратном плоском анионе  $\text{BrF}_4^-$  находятся в интервале 1,94(4)–1,97(4) Å и, следовательно, только на 0,1 Å длиннее аналогичных связей в соединениях  $\text{KBrF}_4$  и  $\text{RbBrF}_4$ , равных 1,888(9) Å [92] и 1,890(3) Å [57], соответственно. Такое увеличение длины связи может быть обусловлено вследствие определения кристаллической структуры посредством рентгеновской дифракции на поликристаллическом образце при комнатной температуре, в то время как в указанных работах применялось охлаждение образца.

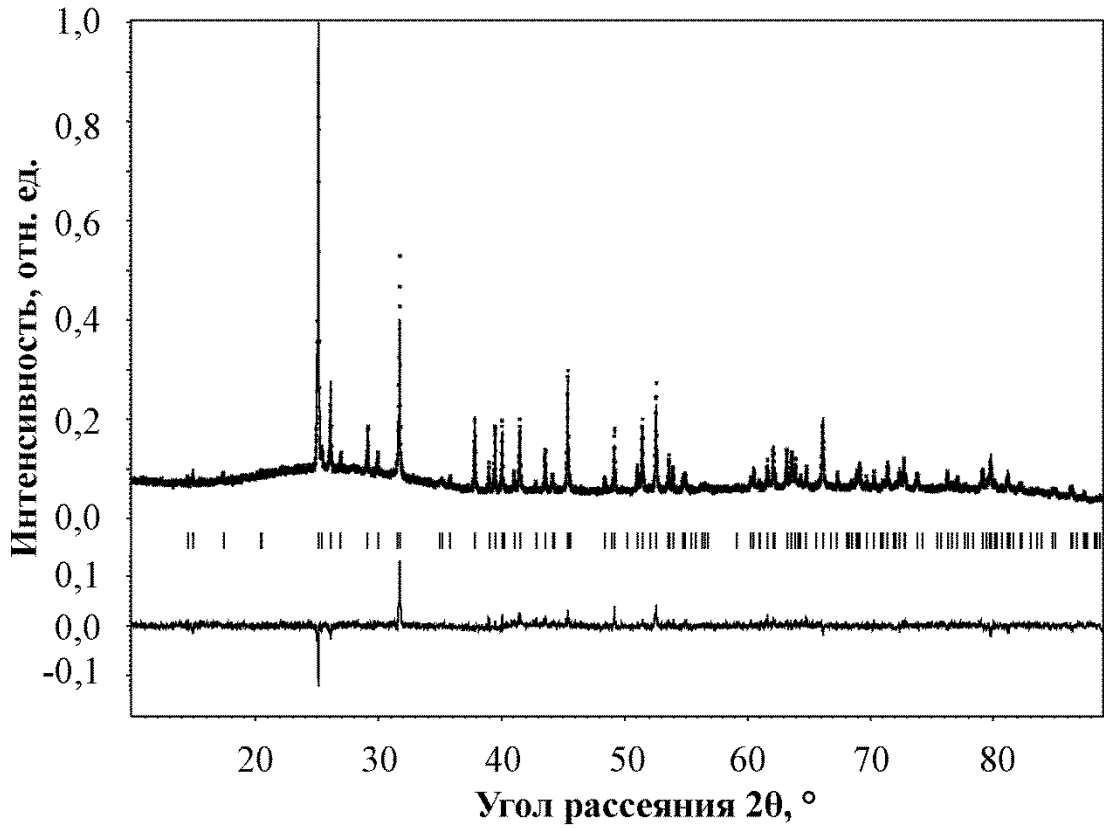


Рис. 3.9. Дифрактограмма поликристаллического образца  $\text{CsBrF}_4$ . Съёмка при 293 K; экспериментальные данные отмечены крестовыми маркерами, расчётная аппроксимация – сплошной линией, дифференциальная кривая показана в нижней части; рассчитанные положения рефлексов отмечены штрихами.

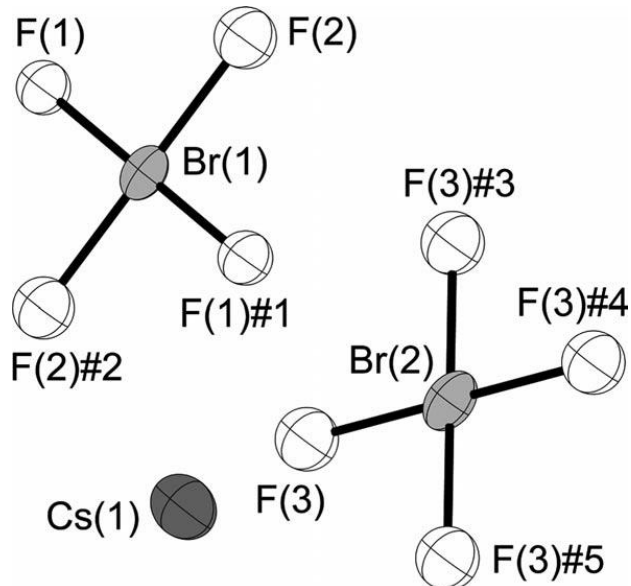


Рис. 3.10. Асимметричный элемент ячейки  $\text{CsBrF}_4$ . Представлены катион  $\text{Cs}^+$  и два симметрично-независимых аниона  $\text{BrF}_4^-$ . Термические эллипсоиды показаны с 70% вероятностью при 293 K



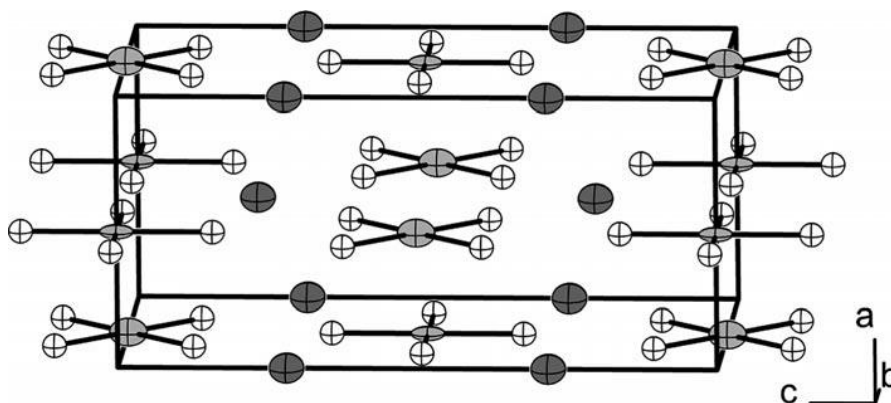


Рис. 3.11. Элементарная ячейка  $\text{CsBrF}_4$   
 Термические эллипсоиды показаны с 70% вероятностью при 293 K

Значения углов F–Br–F равны  $90^\circ$ , 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.

### ***Квантовохимический расчёт структуры $\text{CsBrF}_4$***

Поскольку кристаллическая структура тетрафторобромата цезия была определена только исходя из данных, полученных методом рентгеноструктурного анализа поликристаллического образца, то для подтверждения правильности полученных результатов в настоящей работе проведён квантовохимический расчёт структуры  $\text{CsBrF}_4$ .

Расчёт энергии структуры  $\text{CsBrF}_4$  в основном состоянии проводился в рамках теории функционала плотности (DFT) в программном пакете ABINIT [118,119] с использованием метода псевдопотенциалов в базисе плоских волн. В расчёте использовались псевдопотенциалы атомов цезия, брома и фтора, разработанные институтом FHI и доступные для загрузки на вебсайте ABINIT [120]. В данной работе для учёта корреляционно-обменного вклада в общую энергию использовался метод GGA, описанный в работе [121]. Разбиение зоны Бриллюэна с использованием смещённой сетки Монкхорста-Пака  $4 \times 4 \times 4$  k, а также установка энергии обрыва плоских волн

на уровне  $80 \text{ \AA}$  позволили обеспечить сходимость расчёта полной энергии с абсолютной погрешностью порядка  $10^{-3} \text{ \AA}$  [124]. Релаксация атомных позиций была проведена при постоянных параметрах кристаллической решётки с использованием методов молекулярной динамики в рамках алгоритма Верлета, доступного в ABINIT [125].

Первой стадией расчёта являлось определение оптимальных параметров решётки посредством установления зависимости энергии кристаллической решётки от объёма элементарной ячейки  $E = f(V)$ . Для этой цели исследовалось поведение указанной функции при параметрах решётки, лежащих в диапазоне 90–110% с шагом 1% от определённых в дифракционном эксперименте, что в величинах объёма соответствует интервалу 72,9–133,1% с шагом 2,5%. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.12.

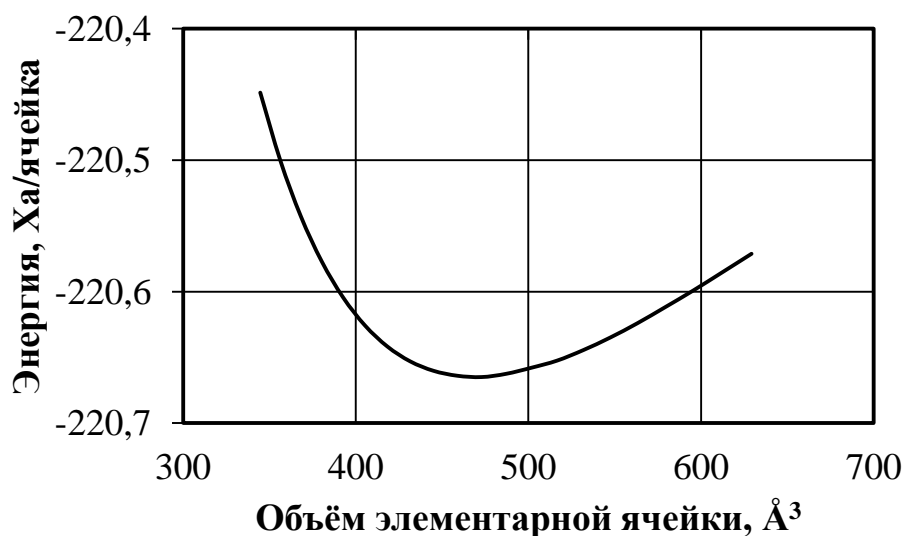


Рис. 3.12. Зависимость энергии элементарной ячейки  $\text{CsBrF}_4$  от её объёма

Минимум энергии лежит в интервале  $460\text{--}480 \text{ \AA}^3$ , что находится в достаточно хорошем соответствии с экспериментально определённым значением  $472,79(11) \text{ \AA}^3$  со средней погрешностью 3%.

На следующем этапе расчёта проводили релаксацию атомных позиций с целью сравнения теоретически рассчитанных значений длин связей и углов

с экспериментально определёнными значениями. Порядок расчёта описан выше; полученные результаты приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Значения некоторых длин связей и углов между атомами в кристаллической решётке CsBrF<sub>4</sub>

Атомы	Длины связей / Углы	Теоретические значения
Br(1)–F(1)	1,94(4) Å	1,9225 Å
Br(1)–F(2)	1,97(4) Å	1,9521 Å
F(1)–Br(1)–F(1)#1	180,0(5) °	180,000 °
F(1)–Br(1)–F(2)	90 °	90,000 °
F(2)–Br(1)–F(2)#2	180,0(5) °	180,000 °
Br(2)–F(3)	1,96(3) Å	1,9325 Å
F(3)–Br(2)–F(3)#5	87,6(13) Å	86,918 Å
F(3)–Br(2)–F(3)#3	92,4(13) Å	93,082 Å
F(3)–Br(2)–F(3)#4	180,0(5) °	180,000 °

*Для получения позиций эквивалентных атомов использованы следующие операции симметрии: #1 -x, 1-y, z; #2 x, 1-y, 1-z; #3 1-x, y, 1-z; #4 x, -y, 1-z; #5 1-x, -y, z.*

Полученные значения весьма хорошо согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, результаты расчёта подтверждают правильность определения кристаллической структуры тетрафторобромата цезия.

### 3.4.3. Исследование кристаллической структуры гептафтородибромата цезия CsBr<sub>2</sub>F<sub>7</sub>

Как отмечалось в настоящей работе выше, при несоответствии стехиометрии соотношения галогенида металла и трифторида брома в ходе синтеза соответствующего тетрафторобромата возможно образование соединений иного состава, в том числе с повышенным содержанием

трифторида брома. Такие соединения перспективны с точки зрения генераторов  $\text{BrF}_3$  в процессах различного масштаба, однако их свойства практически не изучены. В настоящем разделе приводятся результаты исследования кристаллической структуры гептафтородибромата цезия  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$ , или  $\text{CsBrF}_4 \cdot \text{BrF}_3$  как наиболее известного представителя группы тетрафтороброматов с повышенным содержанием  $\text{BrF}_3$ .

Синтез указанного соединения проводили по реакции стехиометрических количеств хлорида цезия и трифторида брома согласно следующей схеме:



В ходе данной реакции были получены бесцветные монокристаллы, которые использовались для установления структуры  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$ . Элементный анализ соединения, проведённый методами, описанными выше, показал соответствие элементов стехиометрическому соотношению.

Отбор кристаллов проводился под слоем перфторированного масла (Solvay Solexis, Германия) при  $-40$  °C в токе охлаждённого азота. Определение кристаллической структуры проводилось на монокристалльном дифрактометре Oxford XCalibur3 (Oxford Diffraction, Великобритания), использующем монохроматическое Mo-излучение ( $\text{Mo-K}_\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073$  Å) и детектор CCD-типа. Отобранный кристалл  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$  размещался в дифрактометре с использованием системы MicroLoop (MiTeGen, США). Предварительная обработка полученных данных проводилась в штатном программном обеспечении CRYSTALIS RED [126]. Решение и последующее уточнение кристаллической структуры проводилось прямыми методами (программное обеспечение SHELXS-97 [127] и SHELXL-97 [128]). В таблице 3.7 представлены сводные данные по параметрам и результатам эксперимента; полученный асимметричный элемент и элементарная ячейка  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$  представлены на рисунках 3.13 и 3.14, соответственно.

Таблица 3.7 – Параметры и результаты эксперимента по определению кристаллической структуры гептафтородибромата цезия

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	CsBr <sub>2</sub> F <sub>7</sub>
Внешний вид и цвет	Бесцветные пластинки
Молярная масса, г/моль	425,7
Тип кристаллической решётки	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (№ 14)
<i>a</i> , Å	7,7078(1)
<i>b</i> , Å	8,0218(2)
<i>c</i> , Å	14,1584(3)
$\beta$ , °	122,742(2)
Объём ячейки, Å <sup>3</sup>	736,33(3)
Число формульных единиц <i>Z</i>	4
Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>	3,84
Тип и длина волны излучения в эксперименте, Å	Mo-K <sub>α</sub> ; 0,71073
Температура эксперимента, К	123
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>σ</sub>	0,036; 0,033
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,032; 0,040

*Цезия тетрафторобромат(III) брома трифторид (1/1)*, или *цезия гептафтородибромат(III)* кристаллизуется в форме бесцветных пластинок в моноклинной пространственной группе *P2<sub>1</sub>/c* с параметрами решётки *a* = 7,7078(1) Å, *b* = 8,0218(2) Å, *c* = 14,1584(3) Å,  $\beta$  = 122,742(2) °, *V* = 736,33(3) Å<sup>3</sup> и *Z* = 4 при 123 К. Асимметричный элемент (рисунок 3.13) состоит из одного катиона цезия Cs<sup>+</sup>, а также двух атомов брома и семи атомов фтора, формирующих комплексный анион. Следует отметить, что

$\text{CsBr}_2\text{F}_7$  не является изоструктурным соединению  $\text{CsAu}_2\text{F}_7$  [123] в отличие от ранее рассмотренных простых тетрафтороброматов.

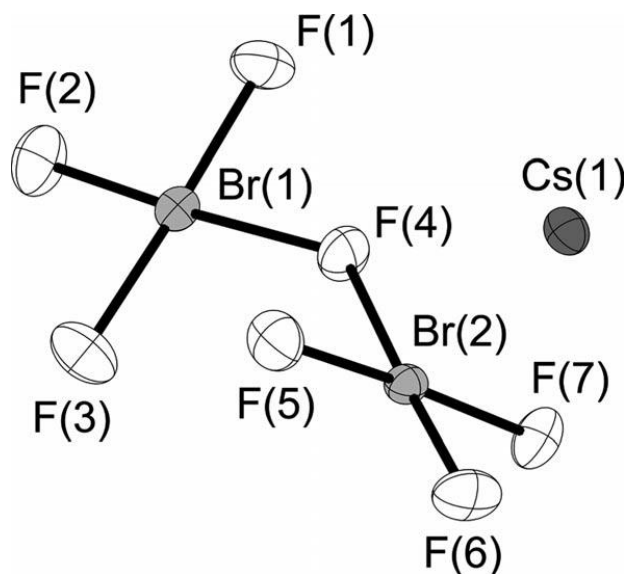


Рис. 3.13. Асимметричный элемент элементарной ячейки  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$   
Термические эллипсоиды показаны с 70% вероятностью при 123 К

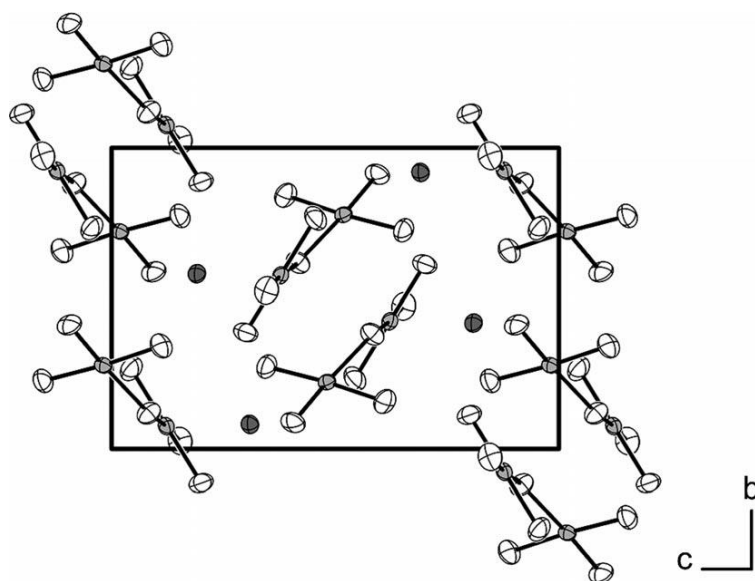


Рис. 3.14. Фрагмент кристаллической решётки  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$   
Термические эллипсоиды показаны с 70% вероятностью при 123 К

Каждый атом брома координирует вокруг себя четыре атома фтора, образующих практически плоские квадраты, однако атомы брома находятся вне этих плоскостей. Так, атом Br(1) лежит на  $0,0197(7)$  Å ниже, а Br(2) – на  $0,0095(6)$  Å выше соответствующих плоскостей, построенных методом наименьших квадратов. Атом фтора F(4) ( $\mu$ -F) выступает в качестве связующего лиганда между двумя атомами брома, формируя таким образом

анион  $\text{Br}_2\text{F}_7^-$ . Длины связей  $\text{Br}-\text{F}$  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 (аналогичное удлинение в  $\text{CsAu}_2\text{F}_7$  составляет только 0,1 Å). В целом длина связи  $\text{Br}-\text{F}$  хорошо согласуется с приведёнными в предыдущем разделе значениями, найденными для  $\text{KBrF}_4$  и  $\text{RbBrF}_4$ . Значения углов  $\text{F}-\text{Br}-\text{F}$  лежат в диапазоне 87,74(6)–95,12(5) ° и, таким образом, лишь незначительно отклонены от ожидаемого угла в 90 °. Следует отметить, что относительное расположение атомов  $\text{Br}-\mu\text{-F}-\text{Br}$  не является линейным, как это предполагалось в работе [58] исходя из данных комбинационного рассеяния; угол, образуемый указанными атомами, равен 140,27(6) °. Аналогичное явление отмечается в гептафтороаурате цезия, где такой угол имеет значение 130,08(4) °. Плоскости двух квадратов, образованных атомами фтора в элементе  $[\text{F}_3\text{Br}(\mu\text{-F})\text{BrF}_3]^-$ , повернуты по отношению друг к другу на угол 61,90(4) ° (для сравнения: в  $\text{CsAu}_2\text{F}_7$  такой угол составляет 48,1(3) °). Таким образом, анион  $\text{Br}_2\text{F}_7^-$  не является ни плоским, ни линейным в направлении  $\text{Br}-\mu\text{-F}-\text{Br}$ .

Что касается ионов  $\text{Cs}^+$ , то каждый катион цезия координирует вокруг себя 12 атомов фтора из 8 ближайших анионов  $\text{Br}_2\text{F}_7^-$ , причём расстояния  $\text{Cs}-\text{F}$  лежат в интервале 3,011(1)–3,605(1) Å. Следует отметить, что атом  $\mu\text{-F}$  расположен на расстоянии 3,066(1) Å от ближайшего катиона  $\text{Cs}^+$ ; это является достаточно небольшой величиной, учитывая, что указанный атом фтора уже связан с двумя атомами брома.

В таблице 3.8 представлены некоторые величины длин связей и углов, найденных в ходе исследования структуры  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$ .

Таблица 3.8 – Значения некоторых длин связей и углов между атомами в кристаллической решётке  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$

Атомы	Длины связей / Углы
$\text{Br}(1)-\text{F}(1)$	1,8488(12) Å

Атомы	Длины связей / Углы
Br(1)–F(2)	1,7786(12) Å
Br(1)–F(3)	1,8846(12) Å
Br(1)–F(4)	2,1126(12) Å
Br(2)–F(4)	2,1430(12) Å
Br(2)–F(5)	1,8681(12) Å
Br(2)–F(6)	1,7686(11) Å
Br(2)–F(7)	1,8581(12) Å
F(2)–Br(1)–F(4)	176,44(6) °
Br(1)–F(4)–Br(2)	140,27(6) °
F(4)–Br(2)–F(6)	176,18(5) °

### 3.5. Выводы к главе 3

По итогам исследования основных физико-химических и механических свойств тетрафтороброматов щелочных металлов можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментально определены значения истинных и насыпных плотностей тетрафтороброматов натрия, рубидия и цезия, а также исследован характер изменения распределения частиц по размерам. Показано, что при синтезе тетрафтороброматов в среднем происходит укрупнение частиц вследствие агломерации.
2. Экспериментально подтверждено, что продукты взаимодействия хлоридов щелочных металлов с трифторидом брома являются тетрафтороброматами и их состав соответствует общей формуле  $MeBrF_4$ . Таким образом, подтверждена пригодность использования жидкофазного метода для получения тетрафтороброматов всех



металлов щелочной группы при строгом стехиометрическом соотношении исходных компонентов.

3. Методом рентгенофазового анализа установлен состав продуктов гидролиза тетрафтороброматов щелочных металлов под действием влаги воздуха. Показано, что при гидролизе образуются две кристаллические фазы: бифторид и бромат металла.
4. Методом совмещённого термогравиметрического и дифференциально-термического анализа изучен характер термического разложения тетрафтороброматов рубидия и цезия. Установлены температуры их плавления и максимальных скоростей термического разложения.
5. Методом компьютерного квантовохимического химического расчёта, а также детальным анализом дифрактограммы с высоким разрешением изучена координация аниона  $\text{BrF}_4^-$  в составе тетрафтороброматов щелочных металлов. Показано, что реально существующей формой аниона является плоская квадратная координация, в то время как тетраэдрическая координация данного аниона является энергетически невыгодной.
6. Впервые проведено определение кристаллической структуры тетрафторобромата цезия методом рентгеновской дифракции на поликристаллическом образце. Показано, что в отличие от ранее высказывавшихся мнений кристаллическая решётка  $\text{CsBrF}_4$  относится не к примитивному тетрагональному типу, а к центрированному орторомбическому. Корректность установления типа решётки и атомных позиций подтверждена квантовохимическим расчётом в рамках теории функционала плотности. Полученная кристаллическая структура тетрафторобромата цезия внесена в международную кристаллографическую базу ICSD под номером CSD-426292.

7. Впервые методом дифракции рентгеновских лучей на монокристалле определена кристаллическая структура представителя тетрафтороброматов с повышенным содержанием трифторида брома –  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$ . Показано, что анион  $\text{Br}_2\text{F}_7^-$  образуется путём объединения двух ионов  $\text{BrF}_4^-$  посредством «мостикового» атома фтора. Полученная кристаллическая структура гептафтородибромата цезия внесена в международную кристаллографическую базу ICSD под номером CSD-426291.

#### 4. 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  $\text{RbBrF}_4$  ( $-980,0$  кДж/моль) и  $\text{CsBrF}_4$  ( $-1024,8$  кДж/моль), а также теплоёмкостей всего ряда тетрафтороброматов, кДж/моль:  $113,0$  ( $\text{NaBrF}_4$ );  $115,3$  ( $\text{KBrF}_4$ );  $118,4$  ( $\text{RbBrF}_4$ );  $100,7$  ( $\text{CsBrF}_4$ ).

Для  $\text{RbBrF}_4$  и  $\text{CsBrF}_4$  исследовано влияние температуры на их растворимость в  $\text{BrF}_3$ . Полученные значения растворимостей лежат в интервале  $50$ – $65$  г для  $\text{RbBrF}_4$  и  $37$ – $50$  г для  $\text{CsBrF}_4$  в  $100$  г  $\text{BrF}_3$  соответственно.

По данным о растворимости тетрафтороброматов найдены значения их энтальпий плавления ( $5,8$  и  $6,1$  кДж/моль для  $\text{RbBrF}_4$  и  $\text{CsBrF}_4$  соответственно).

С использованием полученных значений термодинамических величин проведены термодинамические расчёты процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов взаимодействием жидкого  $\text{BrF}_3$  с хлоридами щелочных металлов. Экспериментально определены кажущиеся энергии активации этих процессов, кДж/моль:  $11,1$  ( $\text{KBrF}_4$ );  $7,6$  ( $\text{RbBrF}_4$ );  $7,2$  ( $\text{CsBrF}_4$ ). 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 ( $\text{RbBrF}_4$ ) и

11,0 кДж/моль ( $\text{CsBrF}_4$ ), 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  $\text{MeBrO}_3$  и гидрофториды  $\text{MeHF}_2$ .

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  $\text{RbBrF}_4$  и  $\text{CsBrF}_4$ , равные 223 °С и 194 °С 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			
	$\text{NaBrF}_4$	$\text{KBrF}_4$	$\text{RbBrF}_4$	$\text{CsBrF}_4$
$\Delta_f H^\circ (298)$ , 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
$t_{\text{пл}}$ , °С	–	284*	223	194
$t_{\text{разлож}}$ , °С	150-220*	250-330*	300-400	450-600
$\rho_{\text{насып}}$ , г/см <sup>3</sup>	0,92	0,75*	1,07	1,19
$\rho_{\text{истин}}$ , г/см <sup>3</sup>	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  $\text{CsBrF}_4$  и представителя тетрафтороброматов с повышенным содержанием трифторида брома  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$ . Показано, что в отличие от данных, опубликованных в ранних исследованиях, кристаллическая решётка  $\text{CsBrF}_4$  относится не к примитивному тетрагональному типу, а к центрированному орторомбическому. В случае  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$  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  $\text{CsBrF}_4$  и  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$  внесены в международную кристаллографическую базу данных ICSD под номерами CSD-426292 и CSD-426291 соответственно.

## Список литературы

1. Bailey W.I., Woytek A.J. Halogen Fluorides // Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
2. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф. и др. Химия галоидных соединений фтора. М.: Наука., 1968. – 348 с.
3. Clark H.C. Halogen Fluorides And Other Covalent Fluorides – Physical And Chemical Properties // Chem. Rev. – 1958. – Vol. 58. – № 5. – P. 869–894.
4. Фиалков Я.А. Межгалоидные соединения. – Киев: Издательство АН УССР, 1958. – 51 с.
5. Simons J.H. Fluorine chemistry. – USA: Academic Press, 1950. – 646 p.
6. Баландин А.П. Исследование процесса синтеза  $\text{BrF}_3$  и  $\text{BrF}_5$  из молекулярных фтора и брома: дисс. ... канд. техн. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 1965. – 245 с.
7. Magnuson D.W. Microwave Spectrum and Molecular Structure of Bromine Trifluoride // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 27. – № 1. – P. 223–226.
8. Pak C., Xie Y., et al. Electron Affinities of the Bromine Fluorides,  $\text{BrF}_n$  ( $n = 1-7$ ) // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120. – № 43. – P. 11115–11121.
9. Selig H., Claassen H.H., Holloway J.H. Infrared and Raman Spectra of  $\text{ClF}_3$  and  $\text{BrF}_3$  // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52. – № 7. – P. 3517–3521.
10. Frey R.A., Redington R.L., Aljibury A.L.K. Infrared Spectra of Matrix-Isolated  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ , and  $\text{BrF}_5$ ; Fluorine Exchange Mechanism of Liquid  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ , and  $\text{SF}_4$  // J. Chem. Phys. – 1971. – Vol. 54. – № 1. – P. 344–355.
11. Grisard J.W., Oliver G.D. The Vapor Pressure and Heat Vaporization of Bromine Trifluoride: Plant Report K-766. Oak Ridge, Tennessee: U.C.C. Nuclear Co., 1951.
12. Long R., Martin J., Vogel R. Liquid-Vapor Equilibria of the System Bromine Trifluoride-Bromine Pentafluoride. // Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Ser. – 1958. – Vol. 3. – № 1. – P. 28–34.

13. Mellor J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. – Longmans, Green, 1956. – 978 p.
14. Begun G.M., Fletcher W.H., Smith D.F. Vibrational Spectra and Valence Force Constants of the Square-Pyramidal Molecules –  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$ , and  $\text{ClF}_5$  // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42. – № 6. – P. 2236–2242.
15. Gutmann V. Halogen Chemistry. – New York: Academic Press, 1967. – Vol. 1. – 133 p.
16. Jones E.A., Parkinson T.F., Burke T.G. The Infra-Red and Raman Spectra of Chlorine Monofluoride // J. Chem. Phys. – 1950. – Vol. 18. – № 2. – P. 235–236.
17. Schmitz H., Schumacher H.J. Das Gleichgewicht  $\text{ClF} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF}_3$  // Z. Für Naturforschung A. – 1947. – Vol. 2. – P. 362–363.
18. Jones E.A., Parkinson T.F., Murray R.B. The Infra-Red and Raman Spectra of Chlorine Trifluoride // J. Chem. Phys. – 1949. – Vol. 17. – № 5. – P. 501–502.
19. Schäufer K., Wicke E. Raman-Spektrum, Molekelgestalt und thermodynamische Eigenschaften des Chlortrifluorids // Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem. – 1948. – Vol. 52. – № 5. – P. 205–209.
20. Grisard J.W., Bernhardt H.A., Oliver G.D. Thermal Data, Vapor Pressure and Entropy of Chlorine Trifluoride // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – № 12. – P. 5725–5727.
21. Banks A.A., Davies A., Rudge A.J. 153. The determination of the surface tension and viscosity of liquid chlorine trifluoride // J. Chem. Soc. Resumed. – 1953. – P. 732–735.
22. Burbank R.D., Bensey F.N. The Structures of the Interhalogen Compounds. I. Chlorine Trifluoride at  $-120^\circ\text{C}$  // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21. – № 4. – P. 602–608.

23. Rogers H.H., Constantine M.T., et al. Density, vapor pressure, critical properties, dielectric constant, and specific conductivity of chlorine pentafluoride // *J. Chem. Eng. Data.* – 1968. – Vol. 13. – № 3. – P. 307–312.
24. Osborne D.W., Schreiner F., Selig H. Calorimetric Study of Iodine Pentafluoride: Heat Capacity between 5 and 350°K, Enthalpy of Fusion and Vaporization, Standard Entropy of the Vapor, and Other Thermodynamic Properties // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 54. – № 9. – P. 3790–3798.
25. Alexander L.E., Beattie I.R. Vibrational spectra of the isoelectronic species  $\text{IF}_5$ ,  $\text{TeF}_5^-$ , and  $\text{SbF}_5^{2-}$  // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* – 1971. – P. 3091–3095.
26. Claassen H.H., Gasner E.L., Selig H. Vibrational Spectra of  $\text{IF}_7$  and  $\text{ReF}_7$  // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 49. – № 4. – P. 1803–1807.
27. Selig H., Williams C.W., Moody G.J. Refractive indexes, densities, and dielectric constants of  $\text{IF}_7$  and  $\text{IOF}_5$  // *J. Phys. Chem.* – 1967. – Vol. 71. – № 8. – P. 2739–2741.
28. Schack C.J., Pilipovich D., et al. Mass spectra and sublimation pressures of  $\text{IF}_7$  and  $\text{IOF}_5$  // *J. Phys. Chem.* – 1968. – Vol. 72. – № 13. – P. 4697–4698.
29. Лапин П.В. Исследование процесса синтеза  $\text{ClF}_3$  из элементов: дисс. ... канд. техн. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 1961. – 324 с.
30. Востриков П.И. Исследование процесса синтеза  $\text{IF}_5$  и  $\text{IF}_7$  из молекулярных йода и фтора в газовой фазе: дисс. ... канд. техн. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 1968. – 250 с.
31. Столер С. Переработка ядерного горючего. – М.: Атомиздат, 1964. – 647 с.
32. Жерин И.И. Фториды галогенов в технологии ядерного топлива. Синтез и применение // *Известия Томского Политехнического Университета.* – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 18–23.



33. Sakurai T., Iwasaki M. Kinetics and mechanism of the reaction between bromine trifluoride vapor and uranium tetrafluoride // *J. Phys. Chem.* – 1968. – Vol. 72. – № 5. – P. 1491–1497.
34. Jarry R.L., Steindler M.J. The reaction of gaseous bromine pentafluoride with uranium compounds – I: The kinetics of the reactions with  $UF_4$  and  $UO_2F_2$  // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1967. – Vol. 29. – № 7. – P. 1591–1597.
35. Terrell D.K., Terrell J.B. Downhole chemical cutting tool and process // Патент США № US 5320174 A, 1994.
36. Saito Y., Hirabaru M., Yoshida A. Anisotropic and damageless etching of single-crystalline silicon using chlorine trifluoride molecular beam // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1992. – Vol. 10. – № 1. – P. 175–178.
37. Yao T.-J., Yang X., Tai Y.-C.  $BrF_3$  dry release technology for large freestanding parylene microstructures and electrostatic actuators // *Sens. Actuators Phys.* – 2002. – Vol. 97–98. – P. 771–775.
38. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2010. – 156 с.
39. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // *Журнал аналитической химии.* – 2001. – Т. 56. – № 2. – С. 118–142.
40. Опаловский А.А. Фторгалогенаты щелочных металлов // *Успехи химии.* – 1967. – Т. 36. – № 10. – С. 1673–1700.
41. Emeléus H.J., Gutmann V. Studies on the fluorides of molybdenum and vanadium // *J. Chem. Soc. Resumed.* – 1949. – P. 2979–2982.
42. Gutmann V., Emeléus H.J. The preparation of hexafluoroniobates, hexafluorotantalates, and hexafluorobismuthates by means of bromine trifluoride // *J. Chem. Soc. Resumed.* – 1950. – P. 1046–1050.
43. Patnaik P. *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances.* – USA: John Wiley & Sons, 2007. – 1086 p.

44. Sharpe A.G., Emeléus H.J. Chemistry of the inter-halogen compounds. Part I. The reaction of bromine trifluoride with metallic halides // J. Chem. Soc. Resumed. – 1948. – P. 2135–2138.
45. Ивлев С.И., Мотовилов П.В., Оствальд Р.В., Шагалов В.В. Тетрафторобромат калия: перспективы применения, синтез, аналитическое исследование // Современные техника и технологии: конференция. – Томск, 2008. – Т. 3. – С. 42–44.
46. Mooney R.C.L. The Configuration of a Pentahalogen Anion Group from the X-ray Structure Determination of Potassium Tetra-Chloriodide Crystals) // Z. Für Krist. – Cryst. Mater. – 1938. – Vol. 98. – № 1. – P. 377–393.
47. Woolf A.A. Chloryl fluoride and its derivatives // J. Chem. Soc. Resumed. – 1954. – P. 4113–4116.
48. Woolf A.A. // Chem. Ind. – 1954. – P. 346.
49. Woolf A.A., Emeléus H.J. Bromine trifluoride as an ionizing solvent // J. Chem. Soc. Resumed. – 1949. – P. 2865–2871.
50. Emeléus H.J., Woolf A.A. The reaction of bromine trifluoride with oxides and some oxy-acid salts // J. Chem. Soc. Resumed. – 1950. – P. 164–168.
51. Sheft I., Martin A.F., Katz J.J. High Temperature Fluorination Reactions of Inorganic Substances with Bromine Trifluoride Addition Compounds // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78. – № 8. – P. 1557–1559.
52. Sheft I., Hyman H.H., Katz J.J. Solubility of Some Metal Fluorides in Bromine Trifluoride // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. – № 21. – P. 5221–5223.
53. Richards G.W., Woolf A.A. Thermochemistry of fluorine compounds. Part III. Heats of solution and neutralization in bromine trifluoride // J. Fluor. Chem. – 1971. – Vol. 1. – № 2. – P. 129–139.
54. Попов А.И., Киселёв Ю.М., Суховерхов В.Ф. и др. Изучение термической устойчивости тетрафтороброматов(III) щелочных металлов // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32. – № 5. – С. 1007–1012.

55. Bouy P. // Ann. Chim. – 1959. – Vol. 4. – № 13. – P. 853–890.
56. Mahjoub A.R. et al. Die Struktur von  $\text{BrF}_6^-$  und verwandten Verbindungen // Angew. Chem. – 1989. – Vol. 101. – № 11. – P. 1528–1529.
57. Mahjoub A.R. et al. The Structure of  $\text{BrF}_6^-$  and Related Compounds // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1989. – Vol. 28. – № 11. – P. 1526–1527.
58. Stein L. Complex of cesium and rubidium fluorides with bromine trifluoride // J. Fluor. Chem. – 1985. – Vol. 27. – № 3. – P. 249–256.
59. Christie K.O., Schack C.J. Tetrafluorobromate(III) anion,  $\text{BrF}_4^-$  // Inorg. Chem. 1970. – Vol. 9. – № 8. – P. 1852–1858.
60. Суховерхов В.Ф., Таканова Н.Д., Ускова А.А. Система  $\text{BrF}_3\text{-CsF-HF}$  // Журнал неорганической химии. – 1976. – Т. 21. – № 8. – С. 2245–2249.
61. Земсков С.В., Митькин В.Н., Щипачев В.А. и др. Способ извлечения благородных металлов из содержащего их материала // Авторское свидетельство №SU 1185862. – Институт неорганической химии СО АН СССР, 1991.
62. Земсков С.В., Митькин В.Н. Окислительное фторирование при вскрытии и анализе золотосодержащих материалов // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 18. – № 1. – P. 38–41.
63. Митькин В.Н., Земсков С.В., Заксас Б.И. и др. Анализ шлиховой платины методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 1991. – Т. 46. – № 12. – С. 2416–2422.
64. Митькин В.Н., Заякина С.Б., Цимбалист В.Г. Пробоподготовка с использованием окислительного фторидного разложения и сульфатизации на примере определения благородных металлов в стандартных образцах состава геологических проб // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 1. – С. 22–33.
65. Bode H., Klesper E. Über Fluoraktive Stoffe // Z. Für Anorg. Allg. Chem. – 1952. – Vol. 267. – № 1-3. – P. 97–112.

66. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker Frankfurt a. Main 10.–15. Juli 1950 // *Angew. Chem.* – 1950. – Vol. 62. – № 19. – P. 443–467.
67. Bode H. Über einige neue fluoraktive Stoffe // *Naturwissenschaften.* – 1950. – Vol. 37. – № 20. – P. 477–477.
68. Asprey L.B., Margrave J.L., Silverthorn M.E. Tetrafluorohalates of cesium, rubidium and potassium // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – Vol. 83. – № 13. – P. 2955–2956.
69. Bode H., Klesper E. Über fluoraktive Stoffe // *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* – 1961. – Vol. 313. – № 3-4. – P. 161–169.
70. Оствальд Р.В., Шагалов В.В., Жерин И.И. и др. Комплексные соединения трифторида брома с фторидами щелочных металлов. // *Современные неорганические фториды: семинар.* – Владивосток, 2008. – С. 92–97.
71. Власевский Р.М., Ивлев С.И., Оствальд Р.В. Исследование кинетики синтеза тетрафторобромата калия газофазным методом. // *Современные техника и технологии: конференция.* – Томск, 2009. – Т. 3. – С. 21–23.
72. Зюбанова В.И., Гребенюк Е.В., Бобровская К.В и др. Исследование процесса синтеза тетрафторобромата калия фторированием бромида калия элементарным фтором // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2010. – Т. 11. – № 2. – С. 123–127.
73. Легасов В.А., Прусаков В.И., Чайванов Б.В. // *Препринт ИАЭ им. И.В. Курчатова.* – 1972. – Т. 2185. – С. 1.
74. Sakurai T. Sorption of gaseous bromine trifluoride on sodium fluoride // *Inorg. Chem.* – 1972. – Vol. 11. – № 12. – P. 3110–3112.
75. Gillespie R.J., Spekkens P. Preparation and characterization of potassium difluorodioxobromate and tetrafluoro-oxobromate // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1976. – № 22. – P. 2391–2396.

76. Gillespie R.J., Spekkens P.H. Bromyl fluoride and bromosyl trifluoride: preparation and chemical and spectroscopic properties // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1977. – № 16. – P. 1539–1546.
77. Жерин И.И., Прусаков В.Н., Гордиенко В.В. и др. Разработка технологии разделения продуктов, образующихся в результате динамической регенерации разделительного оборудования: отчёт о НИР. – Северск: Сибирский химический комбинат, 1998. – 115 с. – Для служебного пользования, № ГР У 82090.
78. Рудников А.И. Сорбционное разделение системы  $UF_6-IF_5-BrF_3$ : дисс. ... канд. техн. наук. – Северск: ФГУП «Сибирский химический комбинат», 2002. – 164 с.
79. Киселёв Н.И., Лапшин О.Н., Садикова А.Т и др. Получение безводных фторидов натрия и бария по реакции термораспада их соединений с трифторидом брома // *Высокочистые вещества.* – 1987. – Т. 3. – С. 178–182.
80. Stein L., Appelman E.H. Raman spectra of potassium perchlorate and potassium perbromate in anhydrous hydrogen fluoride and the acid strengths of perchloric and perbromic acids // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22. – № 21. – P. 3017–3020.
81. Richards G.W., Woolf A.A. Thermochemistry of fluorine compounds. Part II. Reaction calorimetry in bromine trifluoride // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* – 1969. – P. 1072–1076.
82. Леонидов В.Я., Медведев В.А. Фторная калориметрия. – М.: Наука, 1978. – 296 с.
83. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчёты в металлургии. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
84. Иванова Л.И. Зависимость между теплоёмкостью твёрдых веществ и температурой первого фазового перехода // *Журнал физической химии.* – 1961. – Т. 35. – № 9. – С. 2120–2122.

85. Scholder R., Klemm W. Über neue Metallate mit Sauerstoff und Fluor als Liganden // *Angew. Chem.* – 1954. – Vol. 66. – № 16. – P. 461–467.
86. Mitkin V.N. Fluorination of iridium metal and its application possibilities in the synthesis, analysis and recovery technology for secondary raw materials (review) // *TMS: Conferenc.* – Nashville, Tennessee, 2000. – P. 377–390.
87. Галкин Н.П. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник. – М.: Атомиздат, 1976. – 399 с.
88. Макотченко В.Г., Назаров А.С., Фёдоров В.Е. и др. Образование интеркалированных соединений в системах «графит-фторокислитель». // *ISIF-2003: семинар.* – Новосибирск, 2003.
89. Siegel S. The crystal structure of  $\text{KBrF}_4$  // *Acta Crystallogr.* – 1956. – Vol. 9. – № 6. – P. 493–495.
90. Sly W.G., Marsh R.E. A note on the structure of  $\text{KBrF}_4$  // *Acta Crystallogr.* – 1957. – Vol. 10. – № 5. – P. 378–379.
91. Siegel S. Comments on the structure of  $\text{KBrF}_4$  // *Acta Crystallogr.* – 1957. – Vol. 10. – № 5. – P. 380–380.
92. Edwards A.J., Jones G.R. Fluoride crystal structures. Part VIII. Neutron diffraction studies of potassium tetrafluorobromate(III) and potassium tetrafluoroaurate(III) // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* – 1969. – P. 1936–1938.
93. Hoekstra H.R., Katz J.J. Direct Determination of Oxygen in Less Familiar Metal Oxides // *Anal. Chem.* – 1953. – Vol. 25. – № 11. – P. 1608–1612.
94. Brechovskich M.N. et al. The reaction of fluoroxidizers with rare earth elements, zirconium and hafnium oxides // *Mater. Res. Bull.* – 1988. – Vol. 23. – № 10. – P. 1417–1421.
95. Mitkin V.N., Shavinsky B.M. Application of bromine trifluoride for pre-concentration and determination of rare-earth elements in fuel uranium dioxide // *J. Fluor. Chem.* – 2009. – Vol. 130. – № 1. – P. 117–121.

96. Оствальд Р.В., Шагалов В.В., Бойко В.И. и др. Применение фторидно-дистилляционных методов для переработки отработанного ядерного топлива // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 11. – № 2. – С. 54–60.
97. ГОСТ 20848-75. Реактивы. Калий фтористый 2-водный. Технические условия. – Государственный комитет СССР по стандартам, 1975.
98. ГОСТ 4463-76. Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия. – Государственный комитет СССР по стандартам, 1976.
99. ТУ 24.1-05444552-043-2004. Натрий бромистый. – 2004.
100. ТУ 6-09-04-144-84. Рубидий хлористый. – 1984.
101. ТУ 6-09-04-232-82. Рубидий бромид. – 1982.
102. ТУ 6-09-4066-79. Цезий хлористый. – 1979.
103. ТУ 6-09-04-186-81. Цезий бромистый. – 1981.
104. ГОСТ 4109-79. Реактивы. Бром. Технические условия. – Издательство стандартов, 1979.
105. Полянский Н.Г. Аналитическая химия брома. – М.: Наука, 1980. – 244 с.
106. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Гордиенко В.В. и др. Объемные свойства  $\text{IF}_5$  и  $\text{BrF}_3$ . Сообщение 2. Давление насыщенного пара трифторида брома // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 263–273.
107. Горбачёв С.В. Практикум по физической химии. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
108. ГОСТ 4160-74. Реактивы. Калий бромистый. Технические условия. – Издательство стандартов, 1974.
109. Никольский Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. – Л.: Химия, 1987. – 879 с.
110. Соболев В.И., Ивлев С.И., Шагалов В.В. и др. Разработка установки для создания осушенной атмосферы путём сорбции влаги воздуха на

- цеолите // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2/2. – С. 96–99.
111. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта. – Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1994.
112. Ivlev S., Woidy P., Sobolev V., et al. On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$  and the Monobromate  $\text{CsBrF}_4$  // Z. Für Anorg. Allg. Chem. – 2013. – Vol. 639. – № 15. – P. 2846–2850.
113. Суховерхов В.Ф., Таканова Н.Д. Определение фтора, брома, щелочного металла и сурьмы во фторидах брома и их комплексных соединениях // Журнал аналитической химии. – 1978. – Т. 33. – № 7. – С. 1365–1369.
114. Николаев Н.С., Суворова С.Н., Гурович Е.И. и др. Аналитическая химия фтора. – М.: Наука, 1970. – 196 с.
115. Le Bail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection // Powder Diffr. – 2005. – Vol. 20. – № 04. – P. 316–326.
116. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Jana 2006. The Crystallographic Computing System. – Praha, Czech Republic, 2006.
117. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., et al. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures // J. Appl. Crystallogr. – 2008. – Vol. 41. – P. 466–470.
118. Gonze X., Rignanese G.-M., Verstraete M.J., et al. A brief introduction to the ABINIT software package // Z. Für Krist. – 2005. – Vol. 220. – № 5-6. – P. 558–562.
119. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties // Comput. Phys. Commun. – 2009. – Vol. 180. – № 12. – P. 2582–2615.



120. Fuchs M., Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // *Comput. Phys. Commun.* – 1999. – Vol. 119. – № 1. – P. 67–98.
121. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865–3868.
122. STOE WinXPow. – Darmstadt: Stoe & Cie GmbH, 2011.
123. Schmidt R., Müller B.G. Einkristalluntersuchungen an Cs[AuF<sub>4</sub>], Cs[Au<sub>2</sub>F<sub>7</sub>] und U<sub>2</sub>F<sub>7</sub>[AuF<sub>4</sub>] // *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – Vol. 630. – № 13-14. – P. 2393–2397.
124. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13. – № 12. – P. 5188–5192.
125. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids.* – USA: Oxford University Press, 1989. – 408 p.
126. *CrysalisRED.* – UK: Oxford Diffraction, 2008.
127. Sheldrick G.M. *SHELXS-97.* – Germany: Universität Göttingen, 1997.
128. Sheldrick G.M. *SHELXL-97.* Germany: Universität Göttingen, 1997.