

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ С ОКСИДАМИ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Р.Р. Цивка

Научный руководитель: С.И. Ивлев, ассистент

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: ziwrom-13@mail.ru**STUDY OF POTASSIUM TETRAFLUOROBROMATE INTERACTION WITH OXIDES OF
RARE ELEMENTS**

R.R.Tzivka

Scientific Supervisor: S. I. Ivlev, assistant

Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina av., 30

E-mail: ziwrom-13@mail.ru

***Annotation.** This article shows the principal possibility of application of potassium tetrafluorobromate for obtaining fluorides of rare-earth elements on the example of interaction of potassium tetrafluorobromate with rare-earth metal oxides. The composition of the products was determined by means powder X-ray diffraction, the corresponding schemes of reactions were proposed.*

В технологии редких элементов и материалов, применяющихся в атомной промышленности, важное место занимают процессы получения фтористых соединений для последующего их разложения с целью получения таких элементов в металлическом виде. За время развития химии фтора было найдено достаточное количество различных фторирующих агентов, таких как F_2 , BrF_3 , ClF_3 , XeF_2 , XeF_4 и др. Несмотря на широкое применение некоторых из них, существует ряд причин, затрудняющих их использование [1].

Одними из наиболее сильных фторирующих агентов являются фториды галогенов, которые по химической активности и окислительной способности не уступают фтору, а в некоторых случаях и превосходят его: подобно фтору они образуют фториды элементов в высших степенях окисления. Однако вследствие повышенных требований к технике безопасности при работе с ними, актуальной задачей является поиск их более безопасных альтернатив, обладающих не меньшей окислительной способностью.

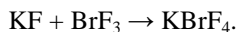
Тетрафторобромат калия – одна из таких альтернатив – твёрдый и сравнительно безопасный в аналитической практике реагент, проявляющий сильные окислительные свойства. Тетрафторобромат калия $KBrF_4$ может служить для одновременного окисления всего ряда радиоактивных и редкоземельных металлов; он имеет относительно высокую температуру плавления ($330\text{ }^\circ\text{C}$) и при этом – невысокое давление паров BrF_3 над расплавом (90 мм рт. ст. при $356\text{ }^\circ\text{C}$). Такое сочетание физико-химических свойств позволяет проводить процессы фторирования в жидкой фазе при высоких температурах и делает его удобным в обращении и безопасным при хранении и транспортировке [2]. Однако недостаток

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

сведений о процессах взаимодействия KBrF_4 с различными классами химических соединений значительно ограничивает его применение в промышленной и лабораторной практике.

Целью данной работы является исследование взаимодействия тетрафторобромата калия с оксидами РЗЭ.

Синтез тетрафторобромата калия KBrF_4 в настоящем исследовании проводился по методике, изложенной в [2, 3], и был основан на следующем взаимодействии:



Смесь реагентов в начальный момент времени представляла собой систему, состоящую из твердого фторида калия и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и инертного хладона. В качестве хладона использовался фреон с температурой кипения $47,5^\circ\text{C}$. При этом плотность трифторида брома больше плотности хладона, поэтому BrF_3 находился на дне реактора. Полученный в ходе синтеза тетрафторобромат калия помещался в герметичную тефлоновую емкость и применялся в дальнейших исследованиях.

Для исследования взаимодействия KBrF_4 с оксидами редкоземельных элементов готовились навески в соотношении $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{KBrF}_4=1:10$ (масс.). После тщательного перемешивания навески помещались в стеклоуглеродный тигель, устойчивый в среде расплавов тетрафтороброматов, и прокаливались в муфельной печи в течение 120 мин при температуре 400°C .

Исследование полученных продуктов проводилось методом рентгенофазового анализа. Съёмка дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в диапазоне углов $10..60^\circ$ со скоростью поворота гониометра $4^\circ/\text{мин}$.

Примеры полученных дифрактограмм для случая продуктов взаимодействия KBrF_4 с оксидами лантана и празеодима представлены на рисунках 1 и 2.

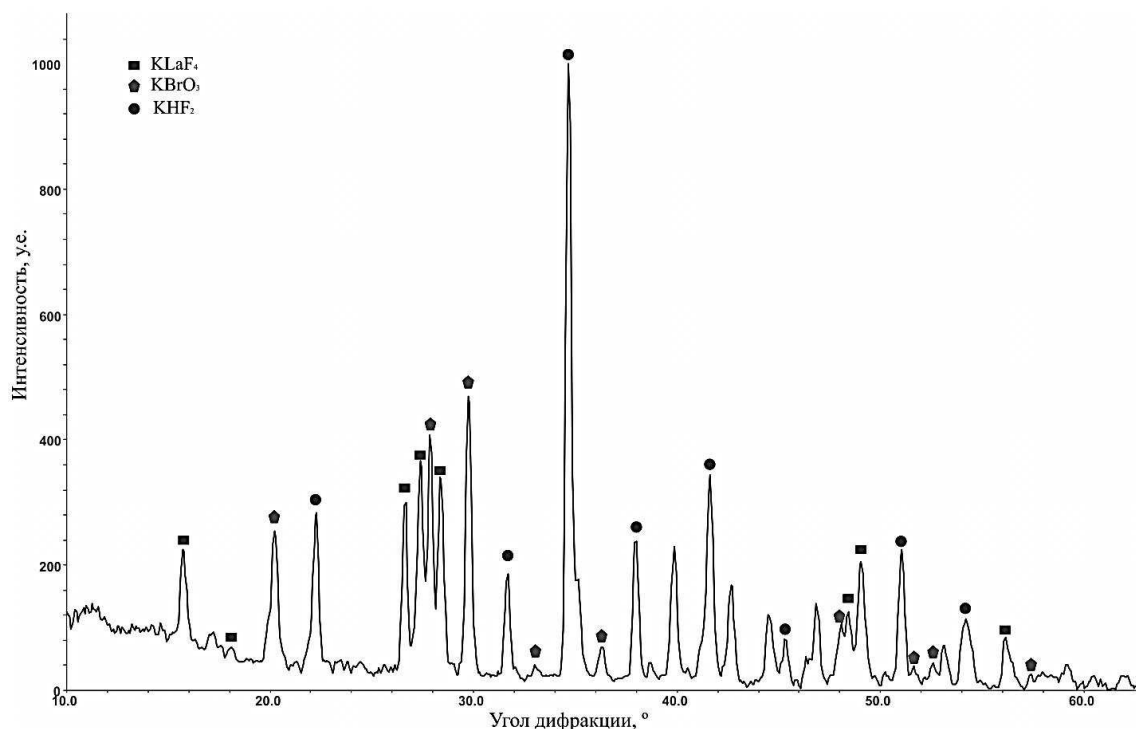


Рис.1. Дифрактограмма продукта взаимодействия $\text{La}_2\text{O}_3:\text{KBrF}_4 = 1:10$ (масс.)

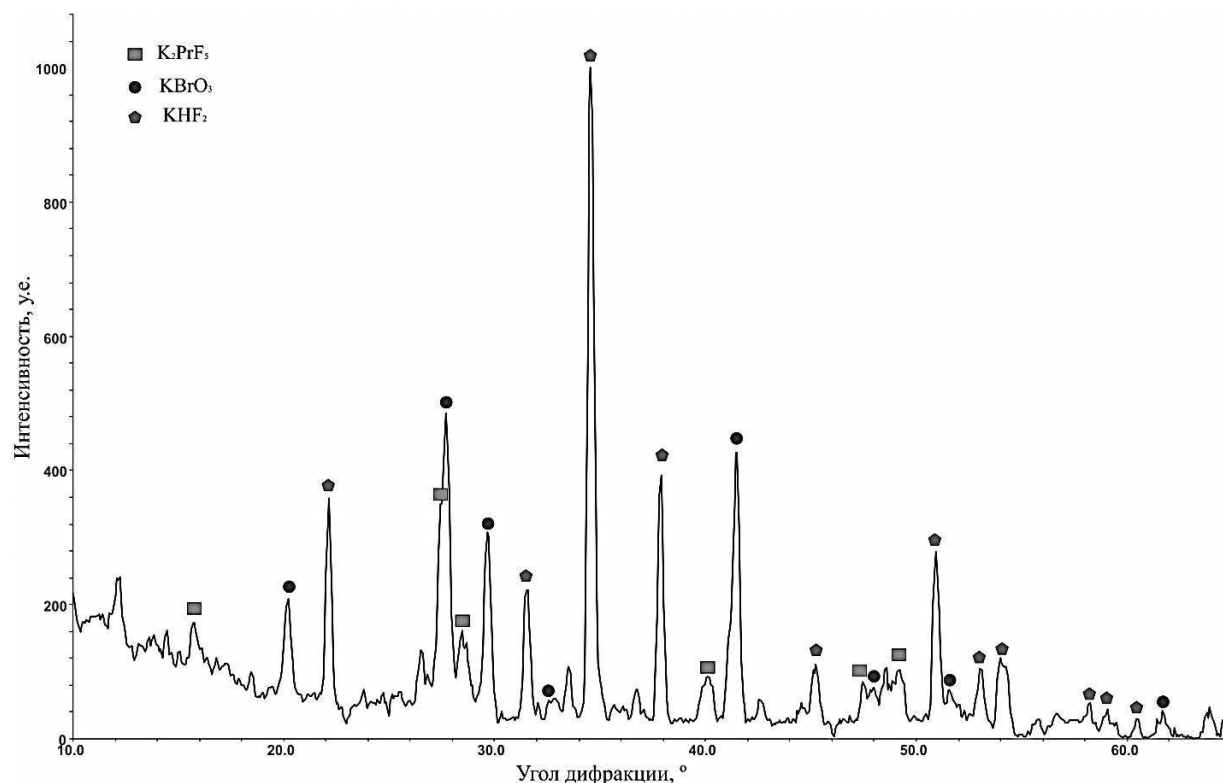
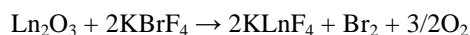


Рис. 2. Дифрактограмма продукта взаимодействия $Pr_2O_3:KBrF_4 = 1:10$ (масс.)

При сопоставлении рефлексов с пиками возможных веществ из дифракционной базы данных PDF-2 были идентифицированы комплексы редкоземельных элементов. Было отмечено, что преимущественно все реакции протекают по следующей схеме:



Присутствующие в дифрактограммах пики бромата калия $KBrO_3$ и его гидрофторида KHF_2 связаны с гидролизом непрореагировавшего избытка тетрафторобромата калия под действием влаги воздуха по окончании прокаливания в муфельной печи.

Полученные данные могут быть положены в основу нового метода получения комплексных фторидов редкоземельных элементов, которые находят широкое применение в качестве люминофоров, в полупроводниковой промышленности, а также в процессах переработки отходов радиоэлектронной промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.N. Mitkin // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2001. – V. 56. – P. 135–175.
2. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
3. A.I. Popov, Y.M. Kiselev, V.F. Sukhoverkhov, N.A. Chumaevskii, O.A. Krasnyanskaya, A.T. Sadikova. Russ. // J. Inorg. Chem. – 1987. – V. 32. – P. 619–622.