

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ТРИФТОРИДЕ БРОМА

Святенко А.Н.

Научный руководитель: Ивлев С.И., ассистент
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: svyatenko@tpu.ru

При определении благородных металлов в твердых природных и технологических материалах одним из основных этапов является пробоподготовка образца, эффективность которой определяется полнотой и скоростью перевода металлов в раствор, расплав или иное гомогенизированное состояние [1]. В современной технологии для вскрытия благородных металлов одним из возможных вариантов является применение фторокислителей. В настоящее время известно большое количество различных фторирующих агентов, таких как F_2 , BrF_3 , ClF_3 , XeF_4 и др. Особое место среди них занимает трифторид брома как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей активностью по сравнению с другими традиционными фторокислителями, а также тем, что при нормальных условиях BrF_3 находится в виде жидкости. Тем не менее, несмотря на широкое применение трифторида брома как фторирующего агента, существует ряд причин, которые затрудняют его использование. Основным недостатком BrF_3 заключается в том, что оба галогена оказываются настолько реакционноспособными, что продукты реакций обычно представляют собой сложную смесь, требующую длительного разделения.

Для аналитических целей было предложено использование комплексных соединений трифторида брома с фторидами щелочных металлов – веществами класса тетрафтороброматов. Тетрафтороброматы щелочных металлов – белые кристаллические вещества, устойчивы при комнатной температуре, однако разлагаются при нагревании с выделением трифторида брома и фторида металла, в результате чего проявляются их окислительные свойства. Термическая устойчивость этих солей в зависимости от природы катиона уменьшается в ряду: $Cs > Rb > K > Na$ [2].

Так как в реальных процессах могут использоваться растворы и смеси тетрафтороброматов с трифторидом брома, то информация о равновесном составе такой системы представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В литературе на сегодняшний день уже представлены данные по растворимости тетрафторобромата калия в трифториде брома, опубликованные в работе [3], однако аналогичные данные применительно к $RbBrF_4$ и $CsBrF_4$ на

сегодняшний день известны только для 25 и 70 °C [4].

Таким образом, целью данной работы является изучение растворимости тетрафтороброматов рубидия и цезия в трифториде брома в широком интервале температур.

Процесс приготовления исходных растворов можно условно разделить на две стадии, которые будут подробнее описаны далее:

- синтез тетрафторобромата металла;
- растворение полученного $MeBrF_4$ в трифториде брома до насыщения при заданной температуре.

Синтез $MeBrF_4$ проводился по так называемому жидкофазному методу согласно следующей схеме:



Поскольку реакция синтеза тетрафтороброматов является сильно экзотермичной, то для предотвращения бурного выделения тепла и расплавления продукта, а также для предотвращения вскипания трифторида брома и его уноса из зоны реакции, синтез $MeBrF_4$ проводили в трехкомпонентной системе [3]. Смесь в начальный момент времени представляла собой трехфазную систему, состоящую из твердого хлорида металла и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и фреона-113 с температурой кипения 47,5 °C.

Для определения растворимости $MeBrF_4$ в BrF_3 в области умеренных температур (до 70 °C) был использован метод определения содержания металла в аликвоте раствора. Температурный диапазон исследований ограничивался главным образом сложностью отбора пробы и обеспечения при этом неизменности ее состава. С этой целью в жидкий трифторид брома добавляли $MeCl$ до выпадения значительного количества осадка $MeBrF_4$.

После этого смесь выдерживалась в термостате при постоянной температуре ($\pm 0,1$ °C) в течение 2 часов при непрерывном перемешивании. Отбор пробы жидкой фазы проводился из средней части жидкости. Пробу взвешивали, подвергали гидролизу дистиллированной водой и гидролизат анализировали на содержание цезия.

Учитывая высокую агрессивность исследуемых соединений по отношению к конструкционным материалам и тот факт, что их взаимодействие с водой или водными растворами протекает очень бурно и сопровождается

выделением фтористого водорода и газообразных промежуточных продуктов реакции, для отбора проб веществ и их фиксации был использован специальный прибор из фторопласта-4, представляющий собой герметично закрывающуюся тefлоновую колбу с расположенным внутри неё держателем образца.

Количественный анализ полученного MeBrF_4 проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Quant'x (ThermoScientific, США) с установленным кремний-литиевым детектором и активным элементом Пельтье для охлаждения. Поскольку результатом количественного рентгенофлуоресцентного анализа является процентное соотношение выбранных элементов, то для определения содержания щелочного металла посредством РФА наиболее удобно использовать метод стандартной добавки.

В качестве стандартной добавки в настоящей работе был выбран раствор хлорида бария, поскольку необходимая энергия рентгеновского излучения для его возбуждения близка к значению энергии, необходимой для возбуждения цезия и рубидия. После проведения градуировки прибора проводилась съёмка спектров гидролизатов насыщенных растворов тетрафтороброматов в трифториде брома, полученных при различных температурах. Измерение содержания металла при каждой температуре проводилось не менее трёх раз.

Для проведения измерения аликвота гидролизата с добавкой стандартного раствора хлорида бария помещалась в специальную кювету, которая далее закрывалась рентгенопрозрачной майларовой плёнкой (Chemplex Industries, США). Затем кювета устанавливалась в измерительный отсек спектрометра для проведения эксперимента. Полученные данные сведены в таблицы 1 и 2, а также представлены на рисунках 1 и 2 в виде зависимостей растворимости MeBrF_4 в BrF_3 от температуры.

Таблица 1 – Растворимость RbBrF_4 в BrF_3 при различных температурах

T, °C	C_{RbBrF_4} , г/100 г р-ра	C_{RbBrF_4} , моль/л
30	50,0	2,07
40	52,0	2,16
50	54,5	2,26
60	59,2	2,46
70	67,8	2,81

Таблица 2 – Растворимость CsBrF_4 в BrF_3 при различных температурах

T, °C	C_{CsBrF_4} , г/100 г р-ра	C_{CsBrF_4} , моль/л
30	38,1	1,32
40	40,0	1,38
50	42,8	1,48
60	46	1,59
70	50,6	1,75

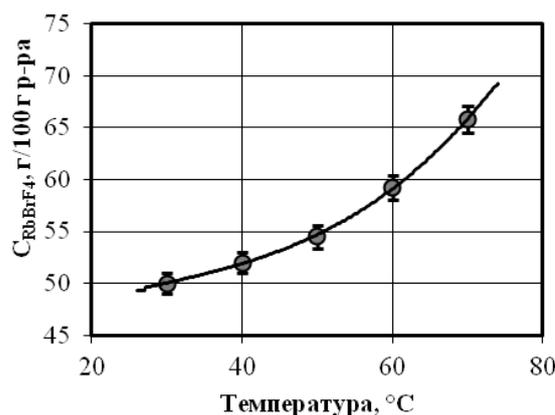


Рис. 1. Зависимость растворимости RbBrF_4 в BrF_3 от температуры

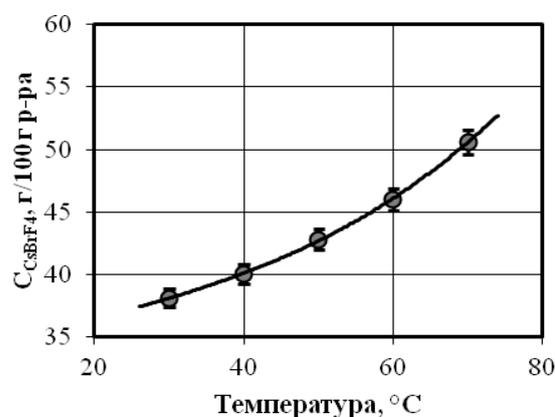


Рис. 2. Зависимость растворимости CsBrF_4 в BrF_3 от температуры

Следует отметить, что значения растворимости для обоих тетрафтороброматов, полученные при 70 °C достаточно хорошо согласуются с литературными значениями [4], в то время как низкотемпературные значения имеют определённое расхождение. Однако данные, полученные в настоящей работе, следует считать более корректными вследствие того, что точного рентгенофлуоресцентного анализа значительно превосходит точность применённым в работе [4] методов химического анализа.

Список литературы:

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 616 с.
2. Опаловский А.А. Фторогалогенаты щелочных металлов // Успехи химии. – 1967. – Т. 36. – № 10. – С. 1673–1700.
3. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
4. I. Sheft, H.H. Hyman, J.J. Katz. Solubility of Some Metal Fluorides in Bromine Trifluoride // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Т. 75. – № 21. – С. 5221–5223.