

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ НАТРИЯ И РУБИДИЯ

А.А. Воробьева

Научный руководитель – ассистент С.И. Ивлев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anechka_vorobyova@mail.ru

Важное место в технологии редких элементов и материалов, применяющихся в атомной промышленности, занимают процессы получения фтористых соединений элементов. Многие из фторирующих агентов, например, трифторид брома BrF_3 , нашли применение в промышленности, они могут эффективно применяться для вскрытия различных руд и концентратов. Но высокая реакционная способность фторокислителей, применяющихся в настоящее время, сильно осложняет их использование в промышленности, создаёт определённые сложности при их хранении и транспортировке [1].

В настоящее время заменой традиционным фторокислителям является применение тетрафтороброматов щелочных металлов, которые способны также одновременно окислять весь ряд радиоактивных и редкоземельных элементов. Они представляют собой твёрдые вещества, состав которых может быть описан формулой MeBrF_4 . Многие из физико-химических свойств тетрафтороброматов не могут быть определены прямыми методами вследствие их высокой активности и коррозии материалов аппаратуры. В настоящее время для определения их свойств могут быть использованы расчётные методы современной квантовой химии твёрдого тела, поэтому одним из важных вопросов является изучение кристаллических структур тетрафтороброматов, что является исходными данными для таких расчётов [2].

Литературный поиск показал, что на сегодняшний день кристаллические структуры, необходимые для проведения таких расчётов, установлены не для всего ряда тетрафтороброматов. Целью данной работы являлось устранение этого пробела, а именно, определение кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия.

Синтез тетрафтороброматов натрия и рубидия в настоящем исследовании проводился по методике, основанной на следующем взаимодействии:



Смесь реагентов в начальный момент вре-

мени представляла собой систему, состоящую из твёрдого хлорида щелочного металла 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. Полученные в ходе синтеза тетрафтороброматы после измельчения помещались в стеклянные капилляры Линдемманна, которые далее герметично запаивались и использовались в дифракционных экспериментах.

Съёмка дифрактограмм тетрафтороброматов натрия и рубидия проводилась на дифрактометре Stoe Stadi-P с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. Шаг сканирования составил $0,015^\circ$, время сбора данных при каждом значении угла – 10 секунд.

Затем проводилось индексирование дифрактограмм в штатном программном обеспечении дифрактометра – WinXPow. В обоих случаях были получены решения в центрированных тетрагональных типах решётки с достаточно достоверными показателями. В обоих случаях найденное решение представляло собой тетрагональную центрированную решётку. Дальнейшая обработка дифрактограмм проводилась в программном комплексе Jana2006. Определение кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия проводилось исходя из предположения, что соединения NaBrF_4 и RbBrF_4 изоструктурны соединению KBrF_4 . Фрагмент элементарной ячейки RbBrF_4 представлен на рисунке 1.

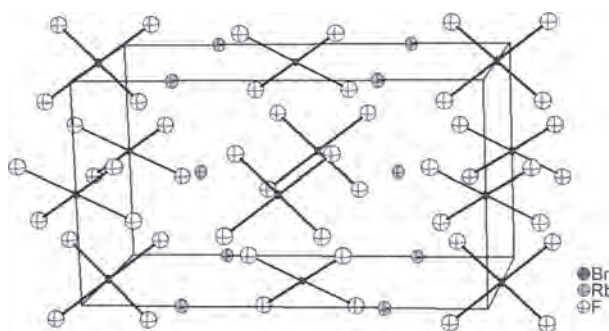


Рис. 1. Фрагмент элементарной ячейки тетрафторобромата рубидия

Опубликованные в настоящей работе кристаллические структуры тетрафтороброматов натрия и рубидия экспериментально установле-

ны впервые и в настоящее время подготавливаются для внесения в международную кристаллографическую базу данных ICSD.

Список литературы

1. Опаловский А.А. Фторгалогены щелочных металлов // *Успехи химии*, 1967.– Т.36.– №10.– С.1674–1700.
2. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // *ЖАХ*, 2001.– Т.56.– №2.– С.118–142.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

А.В. Гайворонский

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф.А. Ворошилов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Andrey2300@mail.ru

В настоящее время все более возрастающий научный и промышленный интерес представляет поиск альтернативного способа производства металлического титана, для замены дорогого Kroll-процесса. Одним из таких способов может являться электролитическое получение титана из хлоридно-фторидных расплавов, где в качестве титанового сырья будет использоваться диоксид титана.

Из литературных данных известно, что растворимость диоксида титана во фторидных расплавах выше, чем в хлоридных и может составлять 2–3%. В работе [1] показано, что во фтортитанате калия растворимость еще выше и может достигать до 40%. Однако такая смесь обладает низкой электропроводностью. Для снижения температуры процесса и увеличения электропроводности можно использовать эвтектическую смесь на основе фторида и хлорида калия. Целью данной работы является изучение растворимости диоксида титана в хлоридно-фторидных расплавах различного состава в широком диапазоне температур.

Для определения растворимости TiO_2 был использован метод изотермического насыщения с визуальным контролем.

Электролит заданного состава загружали в платиновый тигель и плавил в атмосфере аргона, в течение эксперимента расплав просвечивали направленным излучением, все расплавы изученных составов были оптически прозрачны, поэ-

тому блестящее дно платинового тигля хорошо просматривалось в луче света. Была исследована растворимость TiO_2 в расплавах $KF-KCl-K_2TiF_6$ двух составов: с молярными отношениями 0,37:0,45:0,18 и 0,36:0,43:0,21 мол. %.

Диоксид титана добавляли в электролит небольшими порциями (не более 0,5% масс.) через трубку из нержавеющей стали и визуально наблюдали за растворением твердой фазы и регистрировали время ее полного растворения. Полученные данные представлены на рисунке 1 в виде зависимости растворимости TiO_2 в электролите от температуры.

Для обоих составов растворителей наблюдается общая закономерность: растворимость TiO_2 растет с увеличением температуры. Также было отмечено, что увеличению концентрации K_2TiF_6 с 0,18 до 0,21 мол снижает растворимость TiO_2 в интервале температур 600 до 750 °С. При

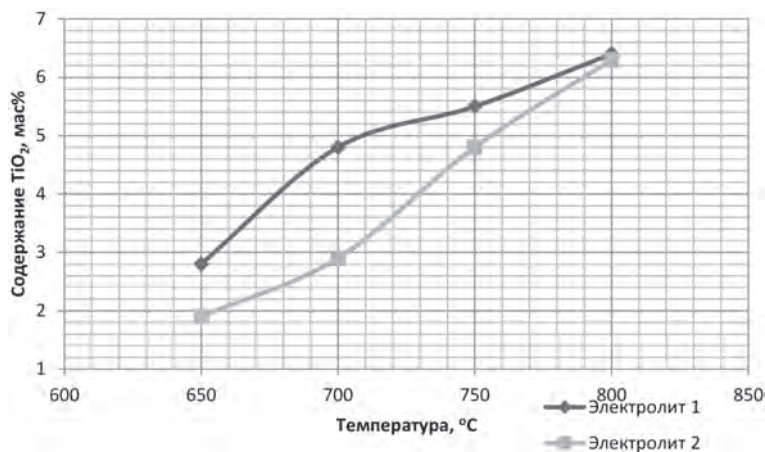


Рис. 1. Зависимость растворимости TiO_2 в электролитах от температуры (0,37KF-0,45KCl-0,18 K_2TiF_6 электролит 1; 0,36KF-0,43KCl-0,21 K_2TiF_6 электролит 2)