

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

На правах рукописи

УДК 544.351.33-143:544.6.076.327

Науменко Вячеслав Александрович

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ РАСПЛАВОВ
ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ НЕКОТОРЫХ S-ЭЛЕМЕНТОВ
МЕТОДОМ КАРБОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

02.00.04 - физическая химия

Диссертация

на соискание научной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

Чергинец Виктор Леонидович

доктор химических наук,

профессор

ХАРЬКОВ – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Список условных обозначений	4
Введение	6
Раздел 1 Современное состояние работ по проблеме очистки галогенидных расплавов от кислородсодержащих примесей (литературный обзор)	12
1.1 Исследование кислотных свойств расплавов. Функции кислотности	14
1.1.1 Определение индексов оксоосновности методом индикаторных равновесий	17
1.2 Методы очистки расплавов	23
1.2.1 Осадительное раскисление	24
1.2.2 Обработка в реактивных газовых средах	29
1.2.2.1 Обработка расплавов галогеноводородами и галогенидами аммония	30
1.2.2.2 Галогенирование и карбогалогенирование расплавов	31
1.3 Выводы к разделу 1	34
Раздел 2 Техника эксперимента	35
2.1 Печь электросопротивления и аппаратура поддержания температуры	35
2.2 Ячейка ЭДС и система подачи в нее газов	35
2.3 Подготовка материалов и реактивов	38
2.4 Потенциометрический метод определения концентрации O^{2-} -ионов в расплаве	40
2.4.1 Методика исследования процесса карбогалогенирования	41
2.4.2 Методика исследования растворимости оксидов металлов в расплавах	42
Раздел 3 Растворимость оксидов в бромидных расплавах и оценка степени сродства их катионной основы к оксид-ионам	45
3.1 Растворимость оксидов в бромидных расплавах при 973 К	45

3.1.1	Расплав эквимольной смеси KBr-NaBr	45
3.1.2	Расплав эвтектической смеси KBr-BaBr ₂	59
3.1.3	Расплав эвтектической смеси KBr-LiBr	66
3.2	Шкалы кислотности бромидных расплавов	70
3.3	Выводы к разделу 3	73
Раздел 4	Исследование процесса карбогалогенирования в хлоридных и бромидных расплавах	75
4.1	Хлоридные расплавы	75
4.1.1	Расплав эквимольной смеси KCl-NaCl	76
4.1.2	Расплав эвтектической смеси KCl-BaCl ₂	89
4.1.3	Расплав эвтектической смеси KCl-LiCl	94
4.2	Бромидные расплавы	101
4.2.1	Расплав эквимольной смеси KBr-NaBr	102
4.2.2	Расплав эвтектической смеси KBr-BaBr ₂	108
4.2.3	Расплав эвтектической смеси KBr-LiBr	113
4.3	Основные закономерности протекания процессов карбогалогенирования в изученных системах	117
4.4	Выводы к разделу 4	123
	Выводы	125
	Список цитированной литературы	127
	Список авторских публикаций	144

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

A	кислота (обобщенное обозначение);
A	раскисляющий агент
$a_{s,x}$	активность компонента 'x' в насыщенном растворе, моль·кг ⁻¹ растворителя;
B	основание (обобщенное обозначение);
E, E_0	ЭДС, стандартная ЭДС, В;
F	число Фарадея, 96484,56 Кл·моль ⁻¹ ;
$\Delta H^\#$	изменение энтальпии при образовании активированного комплекса, кДж·моль ⁻¹ ;
K_{MeO}	среднее значение константы равновесия, полученное статистической обработкой соответствующих экспериментальных данных;
K'_{MeO}	значение константы равновесия, рассчитанное для точки на кривой титрования;
$K_{s,MeO}$	среднее значение произведения растворимости оксида, полученное статистической обработкой соответствующих экспериментальных данных;
$K'_{s,MeO}$	произведения растворимости оксида, рассчитанное для точки на кривой титрования;
k	предлогарифмический коэффициент уравнения Нернста, В;
Me^{n+}	катионная основа
m_x, m_x^0	моляльность, исходная моляльность компонента x, моль·кг ⁻¹ ;
n	лигандное число (степень оттитрованности), $n = m_{O^{2-}}^0 - 10^{-pO} m_{Me}^0$;
pO	показатель (отрицательный логарифм) равновесной моляльности O^{2-} ;
pI_L	индекс оксоосновности расплава «L»;

R	универсальная газовая постоянная, $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}\cdot\text{К}^{-1}$;
$\Delta S^\#$	изменение энтропии при образовании активированного комплекса, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;
YSZ	материал твердоэлектролитной мембраны – ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 (10 молярн.%);
z	число электронов в уравнении Нернста.

ВВЕДЕНИЕ.

Актуальность работы. Расплавы на основе галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов находят широкое применение в науке и технике для получения активных металлов, тугоплавких соединений в виде порошков и покрытий, оптических галогенидных монокристаллов различного назначения. Функциональные характеристики этих материалов во многом зависят от содержания в них примесей, особенно кислородсодержащих (КСП).

Галогенидные ионные расплавы находят использование как растворители для проведения электрохимических процессов: высокотемпературного электрохимического синтеза тугоплавких соединений (карбидов, силицидов, боридов металлов), электрохимического выделения активных металлов, получения сплавов и дисперсных углеродных материалов [1-4]. В этом случае участвующие в электродных реакциях катионы металлов взаимодействуют с примесными оксид-ионами, что приводит к снижению равновесных концентраций деполяризаторов в расплаве и выхода продукта по току, а также загрязнения его оксидами.

Таким образом, очистка от КСП является важным этапом подготовки галогенидных расплавов к технологическим процессам. Удаление КСП осуществляется с помощью гетерогенных процессов, приводящих к образованию либо твердых (осадительное раскисление), либо газообразных (обработка в реактивной газовой среде) продуктов обработки. Метод осадительного раскисления достаточно прост, однако его применение существенно ограничено тем, что продукты раскисления находятся в равновесии с расплавом в процессе его дальнейшего применения и при определенных условиях (повышенное сродство катионной основы очищаемого расплава к оксид-ионам) могут стать источником его последующего загрязнения.

Метод обработки галогенидного расплава с переводом кислородсодержащих примесей в реактивную газovou среду имеет существенное преимущество перед осадительным раскислением с точки зрения агрегатного состояния продуктов очистки, поскольку газообразные компоненты могут

быть легко удалены из системы током инертного газа.

Одним из наиболее удобных и простых в реализации методов очистки галогенидных расплавов от кислородсодержащих примесей является карбогалогенирование – обработка расплавов окислительно-восстановительной парой «углерод+галоген» или продуктами пиролиза галогензамещенных углеводородов. Возможности очистки расплава от кислородсодержащих примесей определяются прочностью удержания оксид-ионов катионной основой расплава, то есть его кислотными свойствами по Луксу-Флуду. Знание соответствующих количественных характеристик расплава дает возможность предсказать необходимую длительность обработки и пределы очистки расплава. Однако для большинства галогенидных расплавов параметры, характеризующие степень сродства их катионной основы к оксид-ионам, неизвестны.

Другим существенным фактором, определяющим эффективность очистки, является температура обработки. Известно, что скорость химических реакций возрастает с температурой в соответствии с энергией активации. Однако до настоящего времени кинетические параметры процесса карбогалогенирования в реактивной газовой среде не изучались, несмотря на их важность как для теоретических исследований, так и для технологических процессов в расплавах. Вышеизложенное обуславливает актуальность данной работы.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Проведение физико-химических исследований расплавленных солей предусмотрено планами Научного совета НАН Украины по проблеме «Неорганическая химия». Работа выполнялась в рамках ведомственного заказа НАН Украины (проекты «Фрагмент» – «Получение и сцинтилляционные свойства активированных галогенидных сцинтилляторов на основе размерно-скомпенсированных систем» (2013-2015 гг., № госрегистрации 0113U001834), «Бишофит-2» – «Исследование влияния различных типов очищающих добавок на содержание кислородсодержащих примесей в

монокристаллах CsI и их сцинтилляционные свойства», (2012 г., № госрегистрации 0112U001896), конкурсного проекта «Новые средства, среды и реагенты для пробоподготовки и разработки новейших методик анализа объектов окружающей среды и техногенных объектов» (2016-2018 гг., № госрегистрации 0116U000836).

Цель настоящей работы: выявление кинетических особенностей процессов карбогалогенирования в расплавах хлоридов и бромидов s-элементов, катионная основа которых обладает различным сродством к оксид-ионам.

Для решения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- определить произведения растворимости оксидов металлов состава MeO в расплавах KBr-NaBr, KBr-LiBr и BaBr₂-KBr для построения шкалы относительной кислотности бромидных расплавов;
- потенциометрическим методом изучить процессы карбогалогенирования хлоридных (KCl-NaCl, KCl-LiCl и BaCl₂-KCl) и бромидных (KBr-NaBr, KBr-LiBr и BaBr₂-KBr) расплавов в интервале температур 943-1023 К и определить кинетические параметры химической стадии процесса;
- определить зависимость полученных кинетических параметров процесса карбогалогенирования хлоридных (KCl-NaCl, KCl-LiCl и BaCl₂-KCl) и бромидных (KBr-NaBr, KBr-LiBr и BaBr₂-KBr) расплавов от сродства их катионной основы к оксид-ионам.

Объект исследования: взаимодействие растворов оксид-ионов в галогенидных расплавах с галогенирующей реактивной газовой средой.

Предмет исследования: кинетика реакций оксид-ионов с галогенирующими агентами в хлоридных (обработка CCl₄) и бромидных (обработка Br₂+C) расплавах на основе солей щелочных и щелочноземельных металлов.

Методы исследования: прямое осадительное титрование и обратное окислительно-восстановительное титрование с потенциометрическим контролем концентрации оксид-ионов, атомно-эмиссионная спектроскопия с

индуктивно-связанной плазмой.

Научная новизна:

Впервые установлены основные закономерности процессов карбогалогенирования хлоридных (KCl-NaCl , $\text{BaCl}_2\text{-KCl}$, KCl-LiCl) и бромидных (KBr-NaBr , $\text{BaBr}_2\text{-KBr}$, KBr-LiBr) расплавов в интервале температур 943-1023 К.

1. Впервые установлено, что процесс карбогалогенирования расплавов состоит из трех стадий. На первой из них общая скорость лимитируется скоростью растворения галогенирующего агента в расплаве. На второй стадии, при низких концентрациях оксид-ионов, лимитирующим является процесс химического взаимодействия. На третьей стадии концентрация оксид-ионов в расплаве становится постоянной вследствие того, что скорости очистки расплава и загрязнения его кислородсодержащими примесями из газа-носителя и конструкционных материалов ячейки уравниваются.
2. Показано, что с увеличением сродства катионной основы расплавов к оксид-ионам эффективность их раскисления методом карбогалогенирования снижается: константы скорости реакции карбогалогенирования монотонно уменьшаются, а остаточная концентрация оксид-ионов монотонно увеличивается.
3. Интегральными методами (графическим и методом подстановки) и дифференциальным методом Вант-Гоффа доказано, что реакция химического взаимодействия галогенирующего агента с КСП имеет второй псевдопорядок по оксид-ионам для всех изученных расплавов.
4. Изучено поведение оксидов и методом растворимости определены индексы оксоосновности pI_L в расплавах KBr-NaBr , $\text{BaBr}_2\text{-KBr}$ и KBr-LiBr при 973 К. Установлено, что индексы оксоосновности бромидных расплавов на $\sim 0,3$ ед. pI_L меньше, чем у хлоридных аналогов с одинаковым катионным составом.
5. Определены энергии активации процессов карбогалогенирования и

термодинамические параметры образования активированного комплекса для хлоридных и бромидных расплавов.

Практическая значимость полученных результатов:

1. Результаты кинетических исследований позволяют оценивать необходимую длительность обработки и прогнозировать степень очистки галогенидных расплавов в зависимости от их индексов оксоосновности и температуры проведения процессов.
2. Полученные результаты могут использоваться как источник информации для дальнейших прикладных исследований по раскислению галогенидных расплавов.

Личный вклад автора. Личный вклад автора включает: разработку методик проведения экспериментов; синтез и подготовку реагентов и шихты для получения галогенидных расплавов; проведение потенциометрических исследований и обработку экспериментальных данных. Исследования растворимости оксидов в расплавах проведены вместе с с.н.с, к.х.н Т.П. Ребровой; кинетики – с с.н.с, к.х.н Т.П. Ребровой и к.х.н. Т.В. Пономаренко. Анализ твердых образцов расплавов на содержание примесей выполнен к.х.н. Е.Ю. Брылевой.

Постановка цели, задач исследования, планирование экспериментов, обсуждение результатов и формулирование выводов и обобщений проведены совместно с научным руководителем, д.х.н., проф. В.Л. Чергинцом.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы были представлены на: Конференции стран СНГ по росту кристаллов (Харьков, 2012), 2nd International Conference Applied Physico-Inorganic Chemistry (Севастополь, 2013), 16 Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013), 11 Всеукраинской конференции молодых ученых и студентов по актуальным вопросам химии (Харьков, 2014), XIX Украинской конференции по неорганической химии с участием иностранных ученых (Одесса, 2014), VII Всеукраинской научной

конференции студентов и аспирантов «Химические Каразинские чтения – 2015» (Харьков, 2015), VII Украинском электрохимическом съезде (Харьков, 2015).

По материалам диссертационной работы опубликована 21 работа: 13 статья в специализированных научных изданиях, из них 7 представлены в реферативной наукометрической базе данных «Scopus», и 8 тезисов докладов на международных и всеукраинских научных конференциях.

Структура работы. Работа состоит из 4 глав. В гл. 1 приведен аналитический обзор ранее выполненных работ и обоснована актуальность исследования. В гл. 2 дано описание техники эксперимента и основных методов расчетов. В гл. 3 приведены результаты исследования растворимости оксидов в бромидных расплавах и произведена оценка кислотных свойств изученных ионных растворителей методом растворимости. В гл. 4 рассмотрены результаты исследований кинетических особенностей процесса карбогалогенирования в расплавах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов.

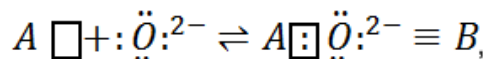
РАЗДЕЛ 1
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАБОТ ПО ПРОБЛЕМЕ ОЧИСТКИ
ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ ОТ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ПРИМЕСЕЙ (литературный обзор)

В настоящее время ионные расплавы на основе галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов находят широкое применение как среды для проведения разнообразных технологических процессов: получения наиболее активных металлов и неметаллов, проведения высокотемпературного электрохимического синтеза, выращивания монокристаллов различного назначения. Они служат теплоносителем в ядерных реакторах, проводящей средой в топливных элементах и высокотемпературных источниках тока. Для успешной реализации этих процессов важным фактором является чистота используемых материалов и расплава-растворителя, особенно жесткие требования предъявляются к концентрации кислородсодержащих примесей (КСП), влияние которых на структуру и функциональные свойства продуктов в большинстве случаев отрицательно.

При проведении электрохимических процессов присутствие КСП приводит к нежелательным побочным реакциям, снижает выход по току и усиливает коррозию конструктивных элементов. Проведение высокотемпературного синтеза в присутствии кислородсодержащих примесей приводит к загрязнению получаемых материалов примесями оксидов, в случае получения пленок и покрытий - к нарушению их целостности и расслаиванию. Присутствие КСП в теплоносителях вызывает усиленную коррозию конструктивных материалов. Наличие кислородсодержащих примесей в монокристаллах галогенидных неорганических сцинтилляторов даже в следовых количествах значительно ухудшает их технические (растрескивание, потеря прозрачности) и сцинтилляционные параметры (световыход, энергетическое разрешение, потери активатора). В галогенидных материалах для ИК-оптики, загрязненных КСП, появляются дополнительные полосы поглощения, что снижает их функциональные

характеристики.

Реакции с участием оксид-ионов в высокотемпературных ионных растворителях являются кислотно-основными по определению Льюиса-Флуда [5], в соответствии с которым кислоты являются акцепторами оксид-ионов, а основания - доноры O^{2-} :



здесь A – кислота, а B – сопряженное основание. Это определение является частным случаем определений Льюиса [6] и Усановича [7], согласно которым кислотой является вещество, которое способно быть донором катиона или акцептором аниона, основания являются акцептором катиона или донором аниона.

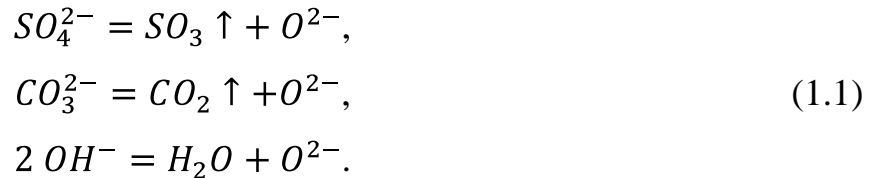
Степень загрязнения расплава кислородсодержащими примесями можно количественно охарактеризовать с помощью равновесной концентрации (или моляльности) оксид-ионов $c_{O^{2-}}$ $m_{O^{2-}}$ в расплаве или ее показателя pO .

$$pO \equiv -\lg a_{O^{2-}} \equiv -\lg m_{O^{2-}}.$$

В силу неразвитости представлений об активности оксид-ионов в расплавленных солях для характеристики их кислотных свойств обычно пользуются концентрационными параметрами. Измерение значений pO в ходе различных процессов позволяет рассчитать их термодинамические и кинетические характеристики, такие как константы кислотно-основных равновесий, произведения растворимости оксидов, константы скорости реакций и энергии активации соответствующих реакций.

Бескислородные расплавы, в отличие от кислородсодержащих, не содержат в себе конституционного кислорода и, следовательно, не могут служить донором ионов O^{2-} . Подобный расплав, если в его состав не входят сильные кислоты (многозарядные катионы металлов), при проведении в нем технологических процессов не является поставщиком оснований Льюиса-Флуда, а служит лишь фоном, в той или иной мере проявляющим кислотные свойства. Но на практике в бескислородный расплав неизбежно попадают

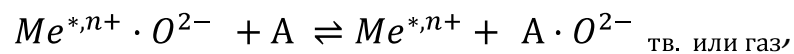
примеси кислородсодержащих анионов (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- и др.), поэтому в нем присутствует некоторое количество оксид-ионов вследствие диссоциации оксоанионов при высоких температурах в соответствии со следующими уравнениями:



Уровень содержания КСП в бескислородных расплавах не является постоянной величиной и существенно зависит от квалификации, способа получения и методов очистки исходных солей. Степень влияния анионных кислородсодержащих примесей на кислотность среды зависит от степени их диссоциации, которая уменьшается в ряду гидроксид-карбонат-сульфат [8].

1.1. Исследование кислотных свойств расплавов. Функции кислотности

Общая схема процессов удаления кислородсодержащих примесей из галогенидных расплавов может быть представлена следующим образом:



где А – галогенирующий агент.

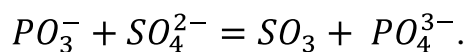
Поскольку кислородсодержащие примеси образуют комплексы с катионной основой расплава, усиление степени сродства к оксид-ионам катиона (а, следовательно, и расплава) замедляет процесс очистки и снижает ее эффективность. Поэтому информация о кислотных свойствах конкретного расплава является важным параметром, позволяющим проводить предварительную оценку того или иного метода его очистки от КСП.

В настоящее время существует два подхода к оценке кислотных свойств расплавов и растворенных в них веществ:

- определение кислотности растворов различных веществ в расплавах;
- оценка параметров кислотности расплавов с помощью индикаторных кислотно-основных равновесий.

Первая попытка создания шкал кислотности была предпринята Луксом,

который в 1939 г. построил такую шкалу для расплава эвтектической смеси сульфатов калия и натрия [5]. Основную среду в расплаве создавали добавками оксида натрия, а кислую – метафосфата натрия:



Затем получали зависимость ЭДС от времени, по которой проводили экстраполяцию на момент добавки Na_2O или $NaPO_3$. Это значение и считали равновесным. Необходимость такого способа измерения ЭДС диктовалась интенсивным испарением кислоты SO_3 из кислых расплавов и основания Na_2O из основных, что существенно сказывалось на точности результатов. Тем не менее, такое исследование дало возможность оценить величину кислотно-основного интервала растворителя:

$$pK_L = -lg SO_3 \cdot Na_2O ,$$

по величине концентрации Na_2O в нейтральном растворе ($2 \cdot 10^{-5}$, молярные доли). Значение pK_L равно $4 \cdot 10^{-10}$.

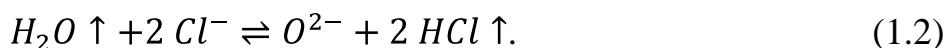
Исследованию бескислородных галогенидных расплавов CsI , KCl и NaI посвящены работы [9-12]. В них дано представление о силе изученных кислот (метафосфат, пиросульфат, катионы) и оснований (оксид, пероксид, карбонат). В силу отсутствия в расплавах галогенидов собственного кислотно-основного равновесия с участием оксид-ионов, оцененные авторами величины кислотно-основных интервалов не имеют физического смысла. Кроме того, поскольку начальная концентрация O^{2-} в исходном расплаве неизвестна, термодинамические параметры равновесий с участием добавок, используемых для построения шкалы кислотности, также не могут быть определены.

К недостаткам описанного подхода в изучении кислотных свойств расплавов следует отнести то, что получаемые таким образом шкалы не дают представления о прочности удержания оксид-ионов катионной основой данного расплава по сравнению с таковой в стандартных (эталонных) расплавах. Это делает невозможным применение к изучаемой системе закономерностей или выводов, полученных при исследовании кислотно-основных процессов в

других галогенидных расплавах, и вынуждает проводить дополнительные эксперименты в каждом конкретном случае.

Другим, более продуктивным, подходом при оценке кислотных свойств расплавов и растворов на их основе является определение параметров, характеризующих кислотные свойства исследуемого расплава по отношению к некоторому изначально выбранному стандартному расплаву [13 - 16]. Получаемые в результате исследования количественные оценки кислотности расплавов – общая функция основности Ω [13-15] или индекс оксоосновности pI_L [16] – позволяют предсказывать величину изменения констант равновесий в этих расплавах или пределов их очистки от кислородсодержащих примесей, если для эталонного (стандартного) расплава-растворителя соответствующее значение pI_L известно. Рассмотрим подходы, используемые для оценки этих параметров.

Общая функция основности Ω была введена авторами [13, 14], как мера относительного сродства катионной основы расплава к оксид-ионам. В основе метода построения шкалы Ω лежала индикаторная реакция пирогидролиза:



Используя величины парциальных давлений газообразных реагентов реакции, функцию Ω определяли как:

$$\Omega = 14 + \lg p_{HCl}^2 p_{H_2O}.$$

Таким образом, общая функция основности выражается через константы равновесия пирогидролиза в эталонном и исследуемом расплавах [13, 14]:

$$\Omega = 14 - pK_{HCl, H_2O} + pO_L.$$

Очевидно, что часть уравнения в квадратных скобках является выражением первичного эффекта среды для данного расплава через константу равновесия реакции (1.2) в эталонном расплаве KCl-NaCl ($pK \sim 14$ при 973 К) и в исследуемом расплаве. Целесообразность использования реакции (1.2) для определения оксокислотности авторы [13,14] объясняют тем, что в хлоридных расплавах молярная доля ионов Cl^- равна единице, а

активности HCl и H₂O определяются их парциальными давлениями. Авторы [13,14] также определили верхние пределы основности в расплавах галогенидов щелочных металлов, содержащих катионы с сильными кислотными свойствами, связанные с осаждением оксида, образованного катионами, обладающими наибольшим сродством к оксид-ионам:

$$\Omega = 14 - pK_{HCl \text{ H}_2O} - \lg s_{O^{2-}}.$$

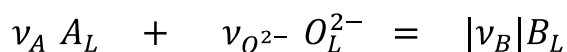
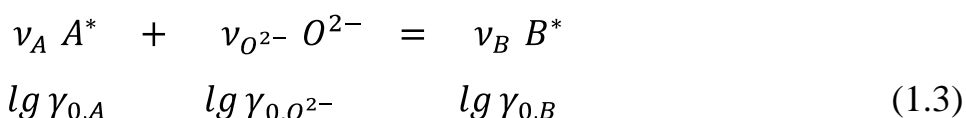
Параметр Ω позволяет предсказывать значения констант кислотно-основных равновесий в тех хлоридных расплавах, в которых была предварительно исследована реакция (1.2).

1.1.1. Индекс оксоосновности и методы его определения

Систематические исследования по оценке индексов оксоосновности расплавов берут начало с 1999 г. [17]. Большинство результатов, связанных с определением этого параметра, было получено с использованием метода индикаторных равновесий. Впервые подобный метод был применен Хамметтом для оценки протонной кислотности в неводных растворителях при температурах, близких к комнатной [18], а возможность использования такого подхода для случая высокотемпературных ионных растворителей обусловлена простотой эксперимента и трактовки результатов [19,20].

Подобно методу Хамметта для определения индексов оксоосновности расплавов необходимо найти индикаторную реакцию, стехиометрия которой одинакова во всех изучаемых ионных растворителях и изменение ее константы равновесия связано только с различием сродства к O²⁻ катионной основы эталонного (стандартного) и исследуемого растворителя. Для определения понятия индекса оксоосновности рассмотрим схему [21]:

Эталонный растворитель, $\Delta G^* = 2,3RT \cdot pK^*$



Исследуемый растворитель, $\Delta G_L = 2,3RT \cdot pK_L$.

Пусть реакция (1.3) в эталонном и исследуемом растворителях характеризуется значениями свободной энергии Гиббса ΔG^* и ΔG_L , соответственно. Для вывода обобщенной формулы кислотно-основного взаимодействия в алгебраической форме:

$$\nu_A A + \nu_{O^{2-}} O^{2-} + \nu_B B = 0,$$

где стехиометрические коэффициенты исходных реагентов отрицательны, а продуктов реакции – положительны, используем общее выражение первичного эффекта среды для кислотно-основного равновесия по Луксу-Флуду:

$$\Delta G_L = \Delta G^* + 2,3RT \sum_i \nu_i \lg \gamma_{0,i,L}.$$

Принимая во внимание, что $\Delta G = 2,3RT \cdot pK$:

$$pK_L = pK^* + \sum_i \nu_i \lg \gamma_{0,i,L}. \quad (1.4)$$

Учитывая, что в реакции (1.3) участвуют три реагента (A , O^{2-} и B) уравнение (1.4) можно представить в виде:

$$pK_L = pK^* + \nu_A \lg \gamma_{0,A,L} + \nu_B \lg \gamma_{0,B,L} + \nu_{O^{2-}} \lg \gamma_{0,O^{2-},L}. \quad (1.5)$$

Если выражение в квадратных скобках уравнения (1.5) равно нулю (1.6):

$$\nu_A \lg \gamma_{0,A,L} + \nu_B \lg \gamma_{0,B,L} = 0, \quad (1.6)$$

то уравнение (1.5) можно представить в виде:

$$pK_L = pK^* + \nu_{O^{2-}} \lg \gamma_{0,O^{2-},L},$$

или

$$\lg \gamma_{0,O^{2-},L} = pK_L - pK^* \nu_{O^{2-}}. \quad (1.7)$$

Поскольку метод активности в расплавах не развит, определить термодинамические значения pK_L или pK^* невозможно. Поэтому в практику был введен индекс оксоосновности pI_L [16, 17]:

$$pI_L \sim - \lg \gamma_{0,O^{2-},L},$$

являющийся концентрационным аналогом первичного эффекта среды для оксид-ионов. С учетом этого уравнение (1.7) преобразуется к виду:

$$pI_L = pK^* - pK_L \nu_{O^{2-}}.$$

Таким образом, если для некоторой реакции соблюдается условие (1.6) или есть основания считать, что оно соблюдается (нетермодинамическое

допущение), данная реакция может быть использована в качестве индикаторной для определения индексов оксоосновности ионных расплавов. Большинство данных по кислотным свойствам расплавов было получено с использованием метода растворимости.

Для определения кислотных свойств расплавленных сред с одинаковым анионным составом наиболее целесообразно использовать метод растворимости. Сущность метода и нетермодинамические допущения, лежащие в его основе, состоят в следующем. Процесс растворения оксида металла в расплаве с последующей диссоциацией описывается уравнением:



а константой равновесия этой реакции является произведение растворимости оксида $K_{s,MeO}$:

$$K_{s,MeO} = Me^{2+} O^{2-}.$$

Правомерность использования метода растворимости для оценки кислотных свойств расплавов с одинаковым анионным составом обосновывается тем, что энергия Гиббса осажденного в твердую фазу оксида не зависит от состава расплава. Что касается катионов Me^{2+} , то наиболее возможной формой их существования в галогенидных расплавах являются комплексные анионы состава MeX_4^{2-} [22]. Следовательно, в случае одного и того же анионного состава исследуемого и эталонного расплава можно принять, что $\lg \gamma_{O,Me^{2+}} \approx 0$, а учитывая, что $\lg \gamma_{O,MeO} = 0$ значение индекса оксоосновности можно оценить по уравнению.

$$pI_L = pK_{s,MeO,L} - pK_{s,MeO}^*.$$

Ограниченность использования метода растворимости для оценки кислотных свойств расплавов с различным анионным составом обусловлена различной устойчивостью комплекса, образованного катионами металла с галогенид-ионами.

Исследования растворимости оксидов в расплавах при температурах, близких к 600 °С, немногочисленны. Первыми работами были исследования

растворимости оксида магния в Ca^{2+} -содержащих расплавах – $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ [23] и $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$ [24], катионная основа которых обладает сильным сродством к оксид-ионам. Было установлено, что значения показателей произведения растворимости $pK_{s,MgO}$ в этих расплавах равны 5,3 и 6,2, соответственно. Позднее были определены произведения растворимости оксида магния в расплавах эвтектических смесей хлоридов щелочных металлов: CsCl-KCl-NaCl ($pK_s = 10,78$) [25] и KCl-LiCl ($pK_s = 6,99$) [26], это дало возможность определять индексы оксоосновности для всех исследуемых расплавов, приняв расплав CsCl-KCl-NaCl за эталонный и получить представление об относительных кислотных свойствах этих расплавов. На основании этих данных в работе [21] была построена шкала кислотности (в скобках приведены значения индексов оксоосновности pI_L) хлоридных расплавов при 873 К:



При температурах около 700 °С получено значительно большее количество данных, позволяющих оценить кислотность галогенидных расплавов. В качестве эталонного выбран наиболее исследованный расплав эквимольной смеси KCl-NaCl . В работе [13] представлена шкала кислотности хлоридных расплавов при 1000 К, построенная с использованием равновесия (1.2) в качестве индикаторного (рис. 1.1).

Корректность этой шкалы всегда вызывала определенные сомнения у исследователей оксокислотности. В соответствии с рис. 1.1 смещение шкалы кислотности для расплава KCl-LiCl примерно равно 7 логарифмических единиц, хотя показатель константы диссоциации Li_2O в расплаве KCl-NaCl по данным [27] равен 3,95, что почти вдвое меньше. Подобное расхождение получили и при исследовании диссоциации CoO в расплаве KCl-LiCl [28].

Очевидно, что выбор индикаторного равновесия (1.2) был не совсем удачен, а использование метода растворимости дает более надежные результаты. Исследования, проведенные в [16], дают значения индекса оксоосновности порядка 3,5, что хорошо согласуется и с [13], и с [28].

Аналогичная ситуация наблюдается и в расплавах, содержащих хлорид кальция. Смещение шкал кислотности относительно расплава KCl-NaCl составляет 9,5 единиц для равновесия (1.2) [13], в то время как метод растворимости дает значение 4,05 [29]. Последнее значение хорошо согласуется с аналогичным параметром, полученным при 600 °С [23].

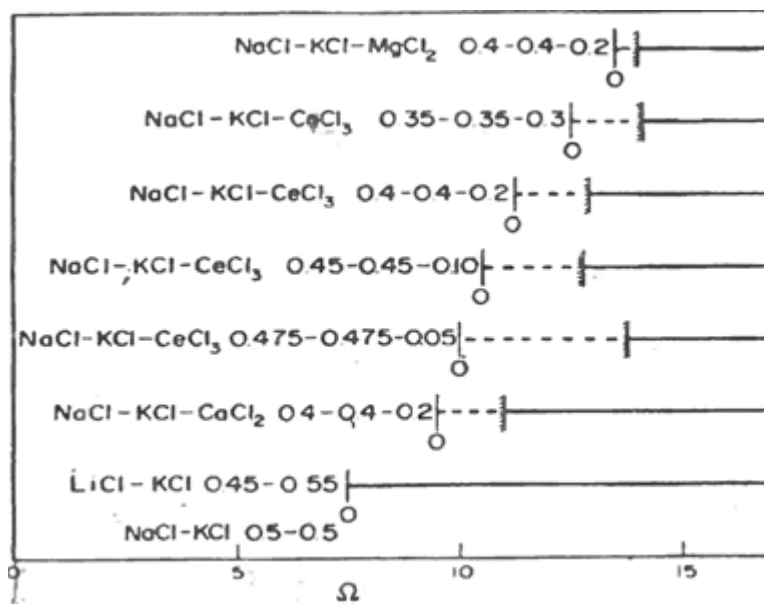
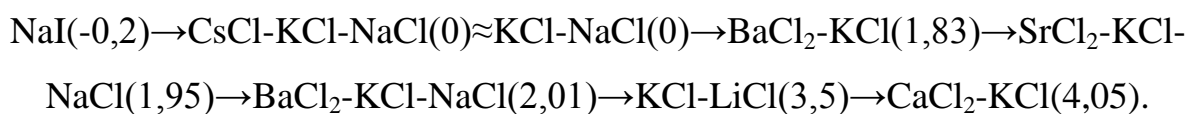


Рис. 1.1 Смещения шкал оксокислотности в расплавленных хлоридах при 1000 К по данным работы [13].

Проведенные исследования позволяют построить шкалу кислотности для расплавов (в скобках приведены значения pI_L), исследованных при 700 °С, в виде:



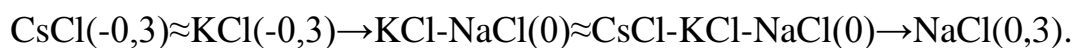
В работе [30] были исследованы кислотные свойства оксида ванадия (V) и тетрабората натрия в расплаве йодида натрия при 973 К. Сравнение констант соответствующих кислотно-основных равновесий с аналогичными значениями для расплава эквимольной смеси KCl-NaCl, показывает, что их изменения при замене аниона составляют около 0,2 ед. pK . Это позволяет оценить индекс основности расплава йодида натрия как -0,2.

Исследование кислотных свойств хлоридных расплавов, содержащих катионы РЗЭ, немногочисленны. Авторами [13] были проведены

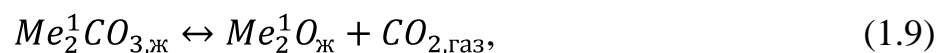
исследования кислотности системы $KCl-NaCl-CeCl_3$ при 1000 К. Значения функции Ω для растворов с максимальной концентрацией оксид-ионов в соответствии с рис. 1.1, составляют 10-13 единиц и возрастают при увеличении концентрации $CeCl_3$ в изучаемом расплаве.

Однако данные работы [31], посвященной исследованию кислотных свойств расплавов системы $CsCl-LiCl-YCl_3$, показывают, что в действительности кислотные свойства расплавов на основе хлоридов РЗЭ существенно слабее. Индекс оксоосновности расплава $2CsCl-LiCl-YCl_3$ равен 5,55, а для чистого YCl_3 эта величина равна 6,18 (получено экстраполяцией).

В литературе имеются данные по кислотным свойствам расплавов при 800 °С. Исследования растворимости оксида магния были проведены в расплавах индивидуальных хлоридов натрия, калия и цезия, а также расплавах солевых смесей $KCl-NaCl$ (эквимольная) и $CsCl-KCl-NaCl$ (эвтектическая) [32-34]. Из этих данных сделан вывод, что в последовательности « $Na^+ - K^+ - Cs^+$ » для хлоридных расплавов наибольшим сродством к оксид-ионам обладают расплавы с наиболее кислым катионом Na^+ , а наименьшим – расплавы хлоридов цезия и калия (в скобках приведены значения pI_L):

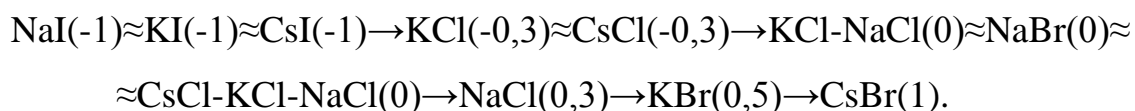


В расплавах с одинаковым катионным, но разным анионным составом использование метода растворимости не имеет достаточного термодинамического обоснования, поэтому в качестве индикаторного равновесия можно использовать реакцию диссоциации карбонат-ионов (1.1) [35]. Если в расплавах с одинаковым катионным составом содержатся карбонат-ионы, то равновесие:



может быть использовано для оценки кислотных свойств расплавов, если считать активности карбоната и углекислого газа не зависящими от анионного состава. Постоянство активности CO_2 в исследуемом расплаве достигается созданием постоянного парциального давления углекислого газа над расплавом. В этом случае изменение константы равновесия реакции (1.9)

зависит только от кислотных свойств расплава-растворителя. Оценка кислотности индивидуальных и смешанных галогенидов щелочных металлов этим методом была произведена в работах [32-34] и позволила построить ряд относительной кислотности галогенидных расплавов при 800 °С (в скобках приведены значения pI_L):



Видно, что кислотные свойства хлоридных и йодидных расплавов близки, в то время как для бромидных расплавов значения индексов оксоосновности несколько смещены в положительную сторону. Наиболее сильными кислотными свойствами в приведенной последовательности расплавов обладают бромидные расплавы, наименьшей – йодидные, хлориды же занимают промежуточное положение, за исключением галогенидов натрия, для которых кислотность уменьшается в последовательности «хлорид-бромид-йодид».

Индекс оксоосновности характеризует прочность удержания галогенидным расплавом оксид-ионов, которые являются наиболее распространенной и нежелательной примесью. Поэтому он является одним из наиболее значимых факторов, определяющим эффективность очистки расплава, наряду с термодинамическими параметрами равновесий, лежащих в основе того или иного метода очистки.

1.2. Методы очистки расплавов от кислородсодержащих примесей

Исследования процессов очистки расплавов от КСП имеют в основном прикладной характер и проводятся в расплавах, имеющих промышленное применение, например, для выращивания галогенидных монокристаллов. Качество этих монокристаллов в значительной степени зависит от чистоты расплава, из которого они выращиваются. Очистку ростовых расплавов проводят разнообразными методами – гетерогенными (осадительное раскисление, обработка в реактивной газовой среде) или гомогенными, без

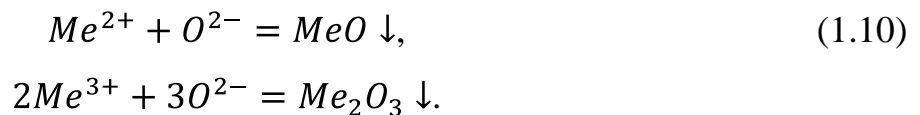
появления в системе новых фаз.

Использование для очистки гомогенных реакций приводит к снижению в расплаве только равновесной концентрации оксид-ионов, в то время как общая концентрация КСП в расплаве не изменяется [11], поэтому для выращивания монокристаллов гомогенные методы очистки неэффективны.

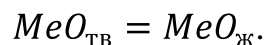
Для удаления кислородсодержащих примесей из расплава с использованием гетерогенных процессов применяются катионные добавки или металлы-геттеры, которые способны разрушать КСП с образованием твердых продуктов; или различные соединения, достаточно легко отщепляющие свободный галоген или галогеноводород, в этом случае кислородсодержащие продукты взаимодействия удаляются в газовую фазу.

1.2.1. Осадительное раскисление

Достаточно перспективным и легко реализуемым на практике способом очистки расплавов от кислородсодержащих примесей является обработка их катионными кислотами (катионными добавками). Сущность такой обработки состоит в переводе КСП в нерастворимые в данном расплаве продукты:



Образующиеся при этом оксиды либо осаждаются на дно, либо вытесняются фронтом кристаллизации. Поскольку осажденный оксид контактирует с ростовым расплавом, он может переходить в него как в ионной (1.8), так и в недиссоциированной форме:



Поэтому эффективность очищающего действия катиона оценивается [36] по остаточным концентрациям недиссоциированного оксида и ионов, образующихся при его диссоциации, которые зависят от температуры плавления оксида и величины его произведения растворимости, соответственно.

На практике эффективной считается очистка, в результате которой остаточная концентрация кислородсодержащих примесей не превышает 10^{-5}

моль·кг⁻¹, или, с учетом атомарной массы кислорода (16), $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ масс. %.

Если остаточная концентрация кислородсодержащих примесей при очистке расплава не должна превышать 10^{-5} моль·кг⁻¹, то $K_{s,MeO}$ должно быть не более чем 10^{-10} моль·кг⁻¹ (в молярных долях: $O^{2-} \sim 10^{-6}$ и $pK_{s,x,MeO} \sim 12$).

Для трехзарядных катионов соответствующее уравнение для расчета произведения растворимости записывается как:

$$K_{s,Me_2O_3} = m_{Me^{2+}}^2 \cdot m_{O^{2-}}^3,$$

следовательно, при эквивалентной добавке катионной кислоты, соответствующей условию $m_{Me^{3+}} = \frac{2}{3} m_{O^{2-}}$:

$$K_{s,Me_2O_3} = \frac{4}{9} m_{O^{2-}}^5.$$

Таким образом, исходя из условия $m_{O^{2-}} \leq 10^{-5}$ моль·кг⁻¹, значение K_{s,Me_2O_3} в этом случае не должно превышать $5 \cdot 10^{-26}$ моль·кг⁻¹.

С точки зрения практического применения способа раскисления катионными добавками весьма удобно то, что до настоящего времени получена обширная информация по растворимости оксидов в галогенидных расплавах. Так, для хлоридных расплавов имеются данные по растворимости оксидов в расплавах с различным катионным составом: KCl-NaCl [37-40], CsCl-NaCl-KCl [25, 41], KCl-BaCl₂ [17], KCl-NaCl-BaCl₂ [42,43], KCl-NaCl-SrCl₂ [44], KCl-CaCl₂ [45], KCl-NaCl-CaCl₂ [13], KCl-LiCl [46,47] и др. Сопоставление полученных результатов показывает, что по мере усиления сродства катионной основы расплава к оксид-ионам растворимость оксидов в нем возрастает, а эффективность очистки катионами снижается.

Установлено, что наилучшей очищающей добавкой для расплава CsI являются катионы магния ($pK_{sx,MgO,CsI} \approx 12$) [48], а их очищающая эффективность в других расплавах может быть оценена по формуле: $pK_{sx,MgO,L} = 12 - pl_L$, где pl_L – индекс оксоосновности расплава. То есть, значение $pK_{sx,MgO,L}$ снижается на величину индекса оксоосновности расплава (например, на 3,5 единицы для галогенидных расплавов на основе солей

лития или на 4 единицы для расплавов, содержащих галогениды кальция).

Кроме исследований в хлоридных расплавах имеются отрывочные данные по растворимости оксидов в расплавах на основе бромидов и иодидов при 973 К: CsBr-KBr [49,50] и CsI [50, 51]. Эти данные не дают возможности уверенно судить о растворимости изученных оксидов в бромидных и йодидных расплавах с иным катионным составом.

Что касается концентрации недиссоциированного оксида в его насыщенном растворе, то она зависит от нескольких параметров: прежде всего, от его дисперсности и температуры плавления.

Увеличение дисперсности оксида ведет к увеличению его растворимости [52 - 54]. Для оксидов, получаемых *in situ* в результате кислотно-основной реакции (осаждение) растворимость в расплавах выше, чем у кристаллов или компактизированных порошков, используемых для исследований методом изотермического насыщения. Это объясняется тем, что в первом случае размер частиц твердой фазы значительно меньше [52, 53]. Однако отклонения растворимости осаждающихся мелкодисперсных оксидов от соответствующих значений для крупнодисперсных порошков невелики - они не превышают полпорядка [54], что для очистки расплавов методами осадительного раскисления несущественно.

Очищающая способность катионных кислот в зависимости от температуры плавления образуемых ими оксидов проверена на практике на примере расплава CsI. В работах [55-59] было показано, что наибольший эффект при очистке расплава йодида цезия оказывают добавки катионов Mg^{2+} и Y^{3+} , образующие наиболее тугоплавкие оксиды. Это согласуется с данными по растворимости в расплавах оксидов состава MeO [41, 49, 60-64] и Me_2O_3 [65, 66].

С учетом двух вышеупомянутых критериев, определяющих эффективность катионных добавок, было показано, что для успешной очистки расплава от КСП методом осадительного раскисления должны одновременно выполняться два условия: значение произведения растворимости оксида в

молярных долях должно быть меньше 10^{-12} , а температура его плавления должна быть больше 2700 К [36].

Существенным недостатком использования раскисляющих катионных добавок является тот факт, что для его применения необходимо знать начальную концентрацию кислородсодержащих примесей в расплаве для расчета необходимой концентрации раскисляющей добавки, поскольку избыток катионной добавки может входить в выращиваемый монокристалл и изменять его функциональные характеристики, что не всегда желательно.

В этом отношении более удобной является обработка расплавов металлами-геттерами, проявляющими высокое сродство к оксид-ионам и газообразному кислороду. Известно, что вследствие значительной теплоты образования соответствующих оксидов некоторые металлы-геттеры способны вытеснять даже щелочные металлы из их оксидов при высоких температурах [67]. Эффект значительно усиливается при обработке в вакууме, поскольку в этих условиях оксид щелочного металла, как более летучий, испаряется из обрабатываемой системы.

В работах [68, 69] показано, что использование титанового геттера для переработки отходов выращивания монокристаллов CsI позволяет снизить концентрацию борат-, сульфат-ионов и ионов таллия в расплаве до уровня $(2\div 4)\cdot 10^{-4}$ масс. %.

В работе [36] была проверена возможность использования в качестве металлов-геттеров титана, тантала и циркония для получения монокристаллов неактивированного CsI высокой чистоты. В соответствии с данными этой работы основными параметрами, определяющими эффективность геттера для раскисления расплава CsI, являются теплота образования оксида металла-геттера (ниже -550 кДж на 1 моль оксид-ионов) и его температура плавления (выше 2500 К). Показано, что только использование циркония, удовлетворяющего обоим критериям, приводит к глубокой очистке расплава CsI от КСП и катионов тяжелых металлов [70].

В монографии [71] приведено термодинамическое обоснование метода

раскисления галогенидных расплавов металлами-геттерами. Необходимые для оценки эффективности физико-химические параметры геттеров, и оксидов, образуемых катионами основы расплава, приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Температуры плавления и теплоты образования некоторых оксидов по данным [72-77].

Катион, металл	Оксид	$T_{пл}$, К	ΔH_f , кДж на 1 моль ионов O^{2-}	$\Delta(\Delta H)$ отн. ZrO_2
Na^+	Na_2O	1405	-414,8	-135,4
K^+	K_2O	>723	-361,5	-189,7
Cs^+	Cs_2O	763	-317,0	-233,2
Ca^{2+}	CaO	2900	-635	+84,8
Sr^{2+}	SrO	2933	-590,5	+40,3
Ba^{2+}	BaO	2290	-548	+2,2
Ti	Ti_2O_3	2115	-506	-44,2
	TiO_2	2143	-472	-78,2
Ta	Ta_2O_5	2161	-409	-141,2
Zr	ZrO_2	2983	-550,2	0
Hf	HfO_2	3053	-557,5	+7,3
Th	ThO_2	3623	-613,2	+63,0

В расплавах с повышенным средством катионной основы к оксид-ионам (содержащих катионы щелочноземельных металлов и лития) эффективность использования металлов-геттеров значительно ниже вследствие того, что значение $\Delta(\Delta H)$ (разница энтальпий образования оксидов циркония и данного металла в пересчете на 1 моль оксид-ионов) по абсолютной величине снижается; критическим значением $\Delta(\Delta H)$, при котором применение геттера еще будет эффективным, должно составлять около -200 кДж на 1 моль оксид-ионов. Из наиболее употребляемых металлов-геттеров для такой очистки может быть эффективным только торий, причем природная радиоактивность

его дочернего изотопа ^{228}Ra (мезоторий) равна 4 распада/с на 1 мг ^{232}Th [78], что ставит под сомнение целесообразность его использования для выращивания монокристаллов с пониженным радиационным фоном. Кроме того, поскольку радий относится к щелочноземельным металлам, образуемые им галогениды практически неограниченно растворимы в расплавах на основе галогенидов щелочных и особенно щелочноземельных элементов, поэтому их невозможно выделить при температурах выше линии ликвидуса. Это должно значительно осложнять процесс последующей очистки обрабатываемого расплава.

Несмотря на относительную простоту использования металлов-геттеров для раскисления галогенидных расплавов, метод должен иметь ограничения, связанные с верхним пределом кислородсодержащих загрязнений, поскольку сорбционная емкость металла-геттера ограничена [70].

1.2.2. Обработка в реактивных газовых средах

Одним из наиболее эффективных способов очистки галогенидных расплавов от КСП является их обработка в реактивной газовой среде, содержащей галогенирующий агент. Такая обработка приводит к связыванию оксид-ионов в продукты, удаляющиеся из расплава в газовую фазу, что позволяет добиться высокой степени очистки расплавов [79].

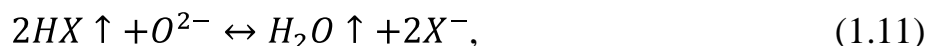
В большинстве случаев, процесс плавления галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов сопровождается пирогидроллизом:



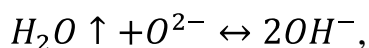
из-за наличия следов воды в шихте или атмосфере. Кроме того, при нагревании возможно окисление галогенидной шихты кислородом, который в этом случае восстанавливается до оксида или пероксида. Обработка в реактивной газовой среде заключается в действии газообразного галогенирующего агента, который связывает оксид-ионы, разрушая таким образом КСП в расплаве. Рассмотрим наиболее типичные галогенирующие агенты и механизмы их действия.

1.2.2.1. Обработка расплавов галогеноводородами и галогенидами аммония

Обработка расплавов галогеноводородами или галогенидами аммония, разлагающимися при высоких температурах с образованием соответствующего галогеноводорода, приводит к очистке от КСП в соответствии с реакцией [79-87]:



где X – галоген. Образующаяся при этом вода проявляет свойства кислоты Льюиса-Флуда и реагирует с оксид-ионами в расплаве [5, 88-90]:



что замедляет процесс очистки. Смещению равновесия (1.11) влево способствует также термическая нестабильность галогеноводорода, что особенно существенно при использовании HI.

Эффективность очистки галогенидных расплавов на основе солей лития галогеноводородами значительно ниже, чем расплавов на основе солей других щелочных металлов, обладающих меньшей гигроскопичностью. Например, в расплаве KCl-LiCl вода в заметных количествах прочно удерживается расплавом до температуры 673 К [91]. Даже при пропускании сухого HCl в течение часа полного удаления воды не происходит. То же самое можно сказать и о других галогенидах лития, в частности, о LiI, глубокое обезвоживание которого является большой проблемой и требует специальных методик [92 - 95], таких как перегонка в вакууме или использование неводных апротонных растворителей как среды для синтеза безводного галогенида.

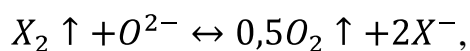
Вследствие агрессивности газообразных галогеноводородов для раскисления расплавов в качестве источника галогеноводородов часто используют соответствующие галогениды аммония. При обработке расплавов галогенидами аммония в интервале температур 473-623 К происходит его термическое разложение по реакции [96-98]:



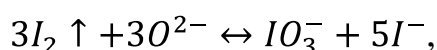
Однако при температурах обработки как сам галогенид аммония, так и продукты его термической диссоциации являются газами, которые быстро удаляются из атмосферы над расплавом током инертного газа, поэтому их действие на расплав непродолжительно.

1.2.2.2. Галогенирование и карбогалогенирование расплавов

Эффективность удаления КСП из расплавов галогенидов путем прямого галогенирования:



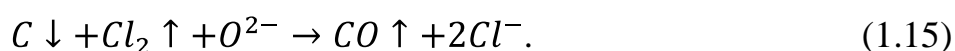
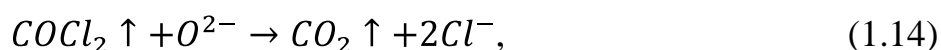
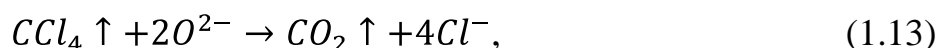
зависит от окислительно-восстановительных потенциалов галогенов и уменьшается в направлении от хлора к йоду. Последний в присутствии оксид-ионов склонен к диспропорционированию:



образующиеся при этом йодат-ионы весьма устойчивы в расплавах, поэтому фактического удаления КСП из расплава не происходит, однако равновесная концентрация оксид-ионов в расплаве все же уменьшается.

К наиболее эффективным методам очистки расплавов ГЦМ от кислородсодержащих примесей относят различные варианты карбогалогенирования, то есть действие галогена на расплав, содержащий углерод или пропускание через расплав паров галогенпроизводных углеводородов [99-106].

Реакции карбогалогенирующих агентов с оксид-ионами в расплавах описываются следующими уравнениями [100]:

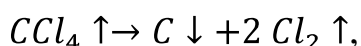


Термодинамическая оценка процессов (1.13)-(1.15) показывает, что эффективность очистки во всех случаях приблизительно одинакова, однако процесс (1.13) обладает тем преимуществом, что в нем не используются

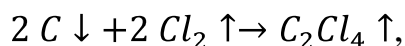
высокотоксичные реагенты (хлор, фосген). Поэтому обработка хлоридных расплавов парами CCl_4 наиболее часто применяется на практике [101-105].

Пиролиз CCl_4 с образованием углерода становится термодинамически выгодным ($\Delta G < 0$) при температурах, превышающих 700 К. Реакции углерода с хлором с образованием летучих галогенпроизводных при $T > 700$ К характеризуются положительными значениями свободной энергии Гиббса. Однако исследования процесса карбогалогенирования не подтверждают протекания процессов, связанных с выделением углерода, в хлоридных расплавах – полученные слитки не содержат видимых темных включений.

Окончательно прояснить этот вопрос позволяет патент [107], в котором предложено техническое решение, связанное с получением тетрахлорэтилена из CCl_4 . Оно состоит в пропускании тетрахлорметана через слой расплава (высота - до 130 мм), содержащий хлориды щелочных и/или щелочноземельных металлов со скоростью около $7 \cdot 10^{-3}$ моль·мин⁻¹. В соответствии с полученными результатами при температуре 973 К, степень разложения CCl_4 приблизительно равна 0,4, а основными продуктами являются C_2Cl_4 и Cl_2 в молярном соотношении 1:2. Несмотря на термодинамическую выгодность образования углерода в результате пиролиза тетрахлорметана по реакции:



на практике разложение CCl_4 не сопровождается образованием заметных количеств твердых продуктов. Более того, результаты [107] указывают на то, что взвешенный углерод в хлоридных расплавах может реагировать с хлором:



образуя газообразный тетрахлорэтилен, что также ведет к удалению углерода из расплава.

Расчеты показывают, что добавление углерода в расплав, обрабатываемый парами галогена, делает процесс раскисления термодинамически возможным [108]. Однако скорость процесса очистки расплавов зависит от сродства их катионной основы к оксид-ионам и для галогенидных расплавов, содержащих катионы РЗЭ, является достаточно низкой. Так, для снижения

концентрации кислородсодержащих примесей в 100 раз расплав CsCl-LiCl-YCl₃ требуется обрабатывать не менее 16 часов при температуре 973 К [109].

Существенным преимуществом карбогалогенирования, как окислительно-восстановительного процесса, является и то обстоятельство, что оно приводит к значительному снижению концентрации многозарядных катионов металлов (Al^{3+} , Fe^{3+}) в расплавах вследствие образования летучих галогенидов металлов в высших степенях окисления, что особенно характерно для хлоридных систем [52, 53].

В работе [110] был проведен анализ образцов расплава KCl, очищенного карбохлорированием в течении 5 часов. Установлено, что в процессе обработки происходит очистка от большинства кислородсодержащих анионов, наиболее трудноудаляемой кислородсодержащей примесью является сульфат-ион, концентрация которого остается на уровне 10^{-3} мас. %.

Что касается длительности процесса очистки тетрахлорметаном при температурах 873-1073 К, то в работе [101] показано, что зависимость концентрации КСП в расчете на O^{2-} выходит на плато в течение 20 мин для расплавов LiCl, NaCl, KCl, KCl-NaCl и KCl-LiCl. Кинетических параметров процесса карбохлорирования в этих расплавах и оценки остаточной концентрации оксид-ионов в работе не приведено.

По аналогии, для очистки расплавов бромидов и йодидов щелочных металлов от кислородсодержащих примесей было предложено использовать в качестве карбогалогенирующего агента галогенпроизводные метана и этана: CH_3Br [106], C_2H_5Br и CH_3I [99]. Однако использование галогензамещенных углеводородов с низким содержанием галогена приводит к накоплению в расплаве углерода в виде сажи, присутствие которой приводит к образованию включений в выращенных монокристаллах.

Процесс карбогалогенирования ведет к образованию в качестве основного кислородсодержащего продукта углекислого газа, который, взаимодействуя с оксид-ионами, образует в расплаве ионы CO_3^{2-} - основную форму существования КСП в очищенных таким образом расплавах. При этом скорость

раскисления расплава существенно снижается.

Можно сделать вывод, что в случае галогенидов щелочных металлов вышеописанные методы очистки в большинстве случаев являются достаточно эффективными, но при этом качественный состав остаточных кислородсодержащих примесей зависит от природы галогенирующего агента. Метод карбогалогенирования является наиболее эффективным с точки зрения термодинамики, но в литературе отсутствуют количественные данные, определяющие кинетику этого процесса, а также с оценкой практической эффективности очистки расплавов с различным катионным и анионным составом.

1.3. Выводы к разделу 1

1. Предшествующие исследования кислотных свойств галогенидных расплавов проводились, как правило, в хлоридных расплавах. Бромидные расплавы практически не исследованы.
2. Оценка индексов оксоосновности бромидных расплавов может быть проведена с использованием метода растворимости, однако данные по растворимости оксидов в бромидных расплавах с различным катионным составом отсутствуют.
3. В литературе отсутствуют данные, позволяющие судить о кинетических особенностях различных вариантов карбогалогенирования в хлоридных и бромидных расплавах различного состава. Не установлены закономерности протекания этих процессов в хлоридных и бромидных расплавах с различным сродством катионной основы к оксид-ионам при различных температурах.

Настоящая работа посвящена выяснению взаимосвязи между сродством катионной основы некоторых хлоридных и бромидных расплавов к оксид-ионам и кинетическими закономерностями протекания процесса карбогалогенирования в этих расплавах при различных температурах.

РАЗДЕЛ 2

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Печь электросопротивления и аппаратура поддержания температуры

Используемая в работе электропечь сопротивления представляет собой трубу из алунда (спеченный оксид алюминия) диаметром 80 мм, на которую наматывается нагревательная спираль из нихромовой проволоки диаметром 1 мм. Спираль закрепляется на концах трубы металлическими хомутами, изолируется замазкой (шамотный мертель) и обкладывается слоем каолиновой ваты. Внешний слой теплоизоляции выполнен из шамота или базальтовой ваты. Собранный нагревательный элемент помещается в стальной кожух.

Контроль температуры в печи производится с помощью термопары хромель-алюмель, помещенной в кварцевый чехол. Термопара в чехле, вставленная в печь сбоку, служит датчиком для прибора ВРТ-2, который контролирует нагрев и поддержание постоянной температуры печи (относительная погрешность прибора ± 3 °С). Нагреватель питается переменным током от блока тиристорov, который включается и выключается сигналом от прибора ВРТ-2.

2.2. Ячейка для измерения ЭДС и система подачи газов

Принципиальная конструкция ячейки показана на рис. 2.1. В ее состав входит алундовый стакан (1), плотно закрывающийся крышкой из шамота (2), в который помещен второй алундовый стакан-контейнер для расплава (3) меньшего размера. В крышке (2) сделаны отверстия для электродов, трубок для внесения добавок, подачи инертного газа (аргона) и газовой смеси для карбогалогенирования [111].

Контрольная термопара (8) помещена в чехол из алунда, из этого же материала сделаны трубки для подачи добавок (6) и газов (7).

Индикаторный кислородный электрод (4) представляет собой пробирку из спеченного оксида циркония (IV), стабилизированного ~10 мол. % оксида иттрия (III) с толщиной стенки 0,5 мм (YSZ), в которую помещена свернутая платиновая фольга с платиновым токоотводом. Фольга плотно прилегает к стенке пробирки (мембране), а давление кислорода в 0,21 атм. создается за счет естественной конвекции воздуха внутри кислородного электрода.

Схема потенциометрической ячейки с кислородным электродом выглядит следующим образом:

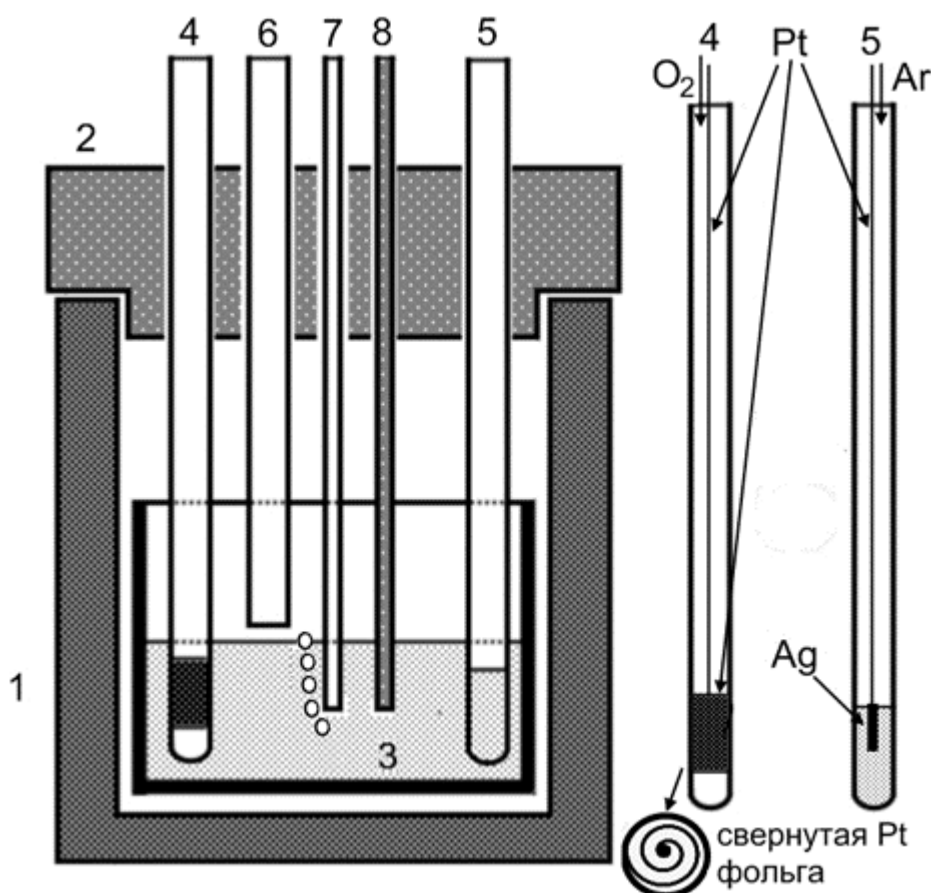
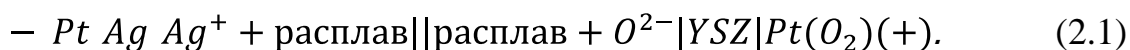


Рис. 2.1 Ячейка для измерения ЭДС: 1 – алундовый стакан, 2 - крышка, 3 - стакан-контейнер, 4 - кислородный электрод, 5 - электрод сравнения, 6 - трубка для ввода добавок, 7 - трубка для подачи газов, 8 – контрольная термопара.

В качестве электрода сравнения используется серебряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку на платиновом токоотводе, помещенную в исследуемый расплав, содержащий $0,1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ соли серебра

с соответствующим анионом. Емкостью для электродного расплава служит алундовая пробирка, пористые стенки которой пропитываются расплавом в процессе исследования и служат солевым мостом. Электроды на основе солей серебра достаточно хорошо воспроизводимы и широко используются для потенциометрических исследований в солевых расплавах [112].

Система подачи газов (рис. 2.2) в ячейку состоит из баллона с аргоном квалификации «ос.ч» (паспортное содержание $O_2 \cdot 10^{-4}$ масс. %), редуктора, ротаметра РС-3А и колонки с осушителем (P_2O_5 , «ос.ч»). Скорость пропускания газов в потенциометрическую ячейку контролируется ротаметром.

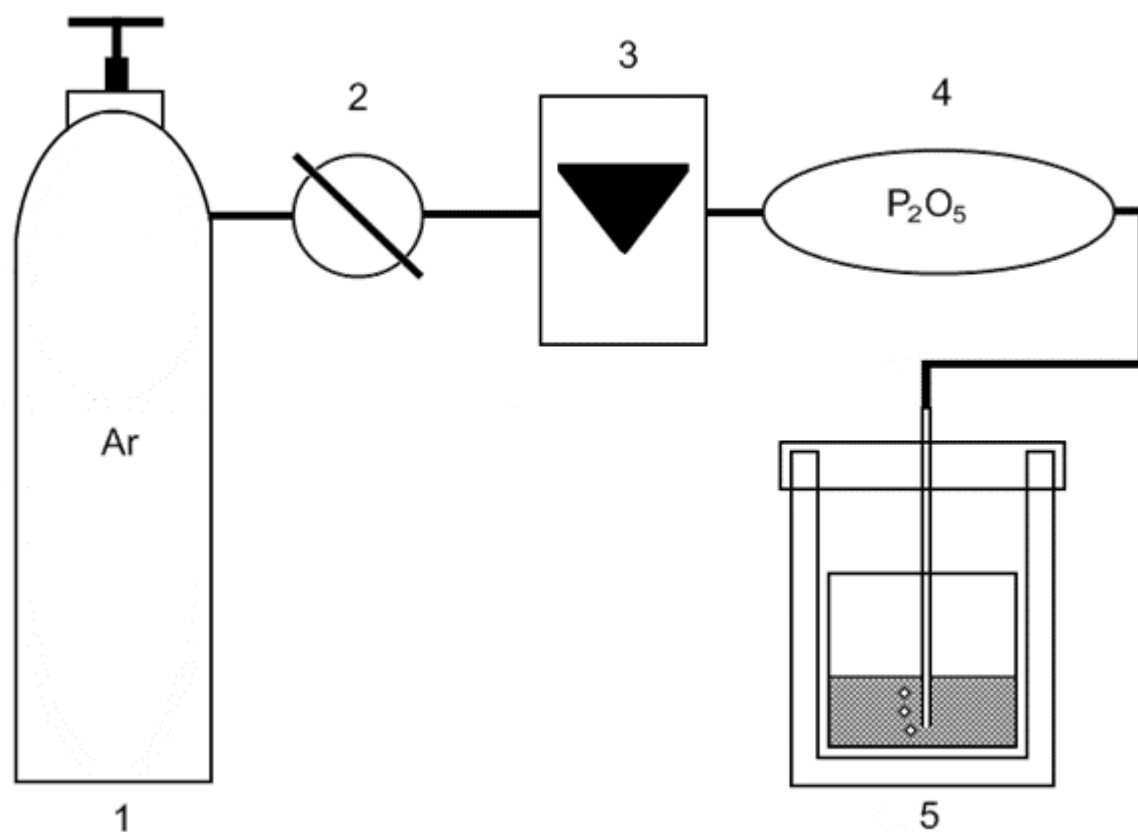


Рис. 2.2 Схема системы подачи инертного газа в измерительную ячейку: 1 – баллон с инертным газом (аргон), 2 – редуктор, 3 – ротаметр РС-3А, 4 – осушительная колонка с оксидом фосфора (V), 5 – потенциометрическая ячейка.

Для проведения карбогалогенирования (рис. 2.3) после колонки с

осушителем в систему подачи газов подключался сатуратор с сухим тетрахлометаном квалификации «ч» при проведении процесса карбохлорирования или сатуратор с жидким бромом квалификации «ч» для проведения карбобромирования.

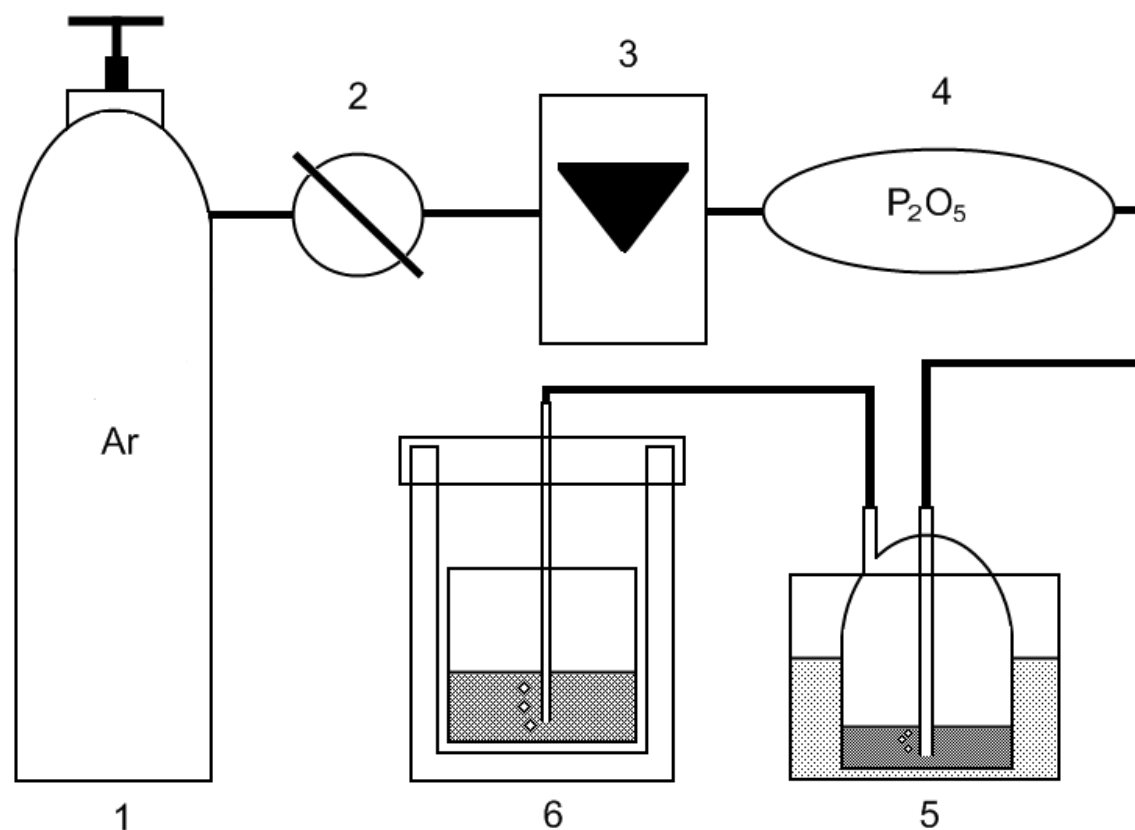


Рис. 2.3 Схема системы подачи газов в ячейку при исследовании кинетики процесса карбогалогенирования: 1 – баллон с инертным газом (аргон), 2 – редуктор, 3 – ротаметр РС-3А, 4 – осушительная колонка с оксидом фосфора (V), 5 – термостат с сатуратором, 6 – потенциометрическая ячейка.

2.3. Подготовка материалов и реактивов

Перед проведением измерений алундовый тигель, электрод сравнения и чехол для кислородного электрода сушили в сушильном шкафу при 150 °С в течении суток.

Тетрахлорметан перед проведением экспериментов выдерживали в течение недели над слоем оксида фосфора (V).

В работе использовали индивидуальные хлориды и бромиды натрия, калия, бария и лития, а также хлориды магния, кальция, стронция, марганца, кобальта, никеля и свинца.

Хлориды и бромиды натрия и калия, хлорид лития квалификации «ос.ч.», сушили в сушильном шкафу при 150 °С.

Хлорид бария квалификации «х.ч.» сушили в сушильном шкафу при 150 °С.

Для получения бромида бария использовали карбонат бария квалификации «х.ч.» и бромистоводородную кислоту квалификации «ч.д.а.». Полученную соль сушили в вакууме при 100 °С, затем медленно нагревали до 350 °С и выдерживали при этой температуре час.

Безводный бромид лития получали растворением карбоната лития квалификации «х.ч.» в бромистоводородной кислоте квалификации «ч.д.а.». Раствор упаривали до образования стойкой кристаллической пленки на поверхности раствора, затем выливали во фторопластовую емкость и выдерживали полученный гидрат в сушильном шкафу при 160 °С в течение 2 суток, периодически перемешивая. Затем гидрат соли перегружали в кварцевую ампулу и досушивали 4 часа в вакууме при 95 °С. После чего медленно нагревали до 425 °С и выдерживали 3 часа при этой температуре. Полученную безводную соль перегружали в герметичные емкости и хранили в сухом боксе.

Хлориды магния, кальция, стронция, марганца (II), кобальта и свинца (II) перед проведением исследования сушили в сушильном шкафу до полного обезвоживания.

Хлорид никеля (II) для обезвоживания сублимировали в вакууме. Для этого хлорид никеля, после сушки в сушильном шкафу при 200 °С в течение 8 ч, помещали в кварцевую ампулу и постепенно нагревали до температуры возгонки (~976 К). Возгоняющийся NiCl_2 осаждался на стенках ампулы выше края электропечи сопротивления в виде полосы. После окончания возгонки на дне ампулы оставался осадок оксида никеля и других нелетучих примесей.

Полученный возгонкой хлорид никеля (II) извлекали из ампулы и хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Безводный гидроксид калия квалификации «ч.д.а.» плавил в алуновом тигле и выдерживали в течении часа при $600\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления гигроскопической воды. Расплав щелочи с материалом тигля практически не взаимодействовал, на что указывает низкая концентрация алюминия в образцах ($<0,34\text{ мас.}\%$). Плав охлаждали до комнатной температуры, измельчали и хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

2.4. Потенциометрический метод определения концентрации оксид-ионов в расплаве

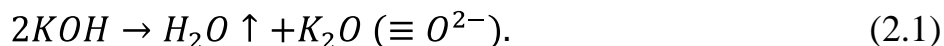
Измерение ЭДС проводили методом Поггендорфа с использованием моста Уитстона (потенциометр Р-309 в сочетании с гальванометром (нуль-инструмент) и насыщенным нормальным элементом Вестона). Источником питания для измерительного моста служила батарея железоникелевых аккумуляторов.

При проведении градуировки электродной системы добавками донора оксид-ионов и исследовании растворимости оксидов металлов измерения ЭДС проводили каждые 5 мин. ЭДС считали равновесной, если в течении 10 мин. отсутствовало направленное смещение ЭДС (дрейф), а колебания находились в пределах $\pm 0,001\text{ В}$.

Для оценки равновесной или текущей концентрации оксид-ионов при исследовании кислотно-основных процессов необходимо знать зависимость ЭДС используемой цепи с переносом от равновесной концентрации оксид-ионов. Поэтому перед каждым экспериментом потенциометрическую ячейку градуировали. Для этого в потенциометрическую ячейку помещали 50 г исследуемого расплава, включали ток аргона ($\sim 150\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$) и нагревали до температуры эксперимента. Температуру рабочей ячейки контролировали с помощью контрольной термопары.

Градуировка электродной системы проводилась добавками КОН.

Известно, что в расплавах при температурах выше 900 К в сухой атмосфере КОН количественно диссоциирует по уравнению:



Полнота протекания этой реакции вправо в условиях эксперимента обеспечивается пропусканием через ячейку осушенного аргона, что ведет к удалению воды, образующейся в результате протекания реакции (2.1), и, следовательно, смещению равновесия этого процесса вправо.

После каждой добавки КОН определяли равновесное значение ЭДС. Для расширения диапазона концентраций оксид-ионов в область высоких значений $p\text{O}$ градуировку начинали добавками раствора КОН с массовой долей 5% в исследуемом расплаве, который готовили отдельно растворением навески гидроксида калия в необходимом количестве исследуемого расплава. После того, как масса добавленного раствора достигала 1 г, градуировку продолжали чистым гидроксидом калия.

После окончания градуировки в расплав вводили соответствующий галогенид аммония для удаления внесенных при градуировке КСП и выдерживали до установления значения ЭДС, примерно равного таковому в начале градуировки. Затем проводили основной эксперимент (исследование растворимости оксида или карбогалогенирование).

В результате эксперимента получали набор данных, по которому строили градуировочную зависимость $E-p\text{O}$:

$$E = E_0 \pm S_{E_0} + k \pm S_k \cdot p\text{O},$$

где S_i – соответствующие стандартные отклонения. Обработку данных производили линейным методом наименьших квадратов [113, 114].

2.4.1. Методика исследования процесса карбогалогенирования

Для проведения карбохлорирования 50 г исследуемой эвтектической смеси хлоридов помещали в тигель (3) (рис. 2.1), плавил в атмосфере аргона и проводили градуировку электродной системы. Затем к системе подачи газов перед потенциометрической ячейкой присоединяли сатуратор с CCl_4

(рис. 2.3), термостатированный при 293 К. При этой температуре давление насыщенного пара CCl_4 составляло 11,94 кПа [76]. Выход сатуратора соединяли с алундовой трубкой для подачи карбогалогенирующей смеси (7) (рис. 2.1) с помощью резинового или силиконового шланга. Скорость подачи карбохлорирующей смеси составляет $75 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Измерения ЭДС проводили через разные промежутки времени (от 15 с в начале до 5-10 мин в конце) в зависимости от величины смещения значения ЭДС от предыдущего измерения (до 0,01 В).

При проведении карбобромирования к системе перед потенциометрической ячейкой присоединяли сатуратор с жидким бромом (рис. 2.3), термостатированный при 273 К. В соответствии с литературными данными [74] зависимость давления пара брома (Па) от температуры выражается уравнением:

$$\lg p = 10,76568 - 2047,75 \cdot T^{-1} - 0,0061 \cdot T + 0,9589 \cdot \lg T,$$

из которого можно рассчитать давление насыщенного пара брома при 273 К как 8,6 кПа. Также перед измерением в ячейку добавляли навеску углерода (сажи).

После проведения исследований сатуратор отключали от системы подачи газов и закупоривали (сатуратор с CCl_4 – резиновым или силиконовым шлангом, с бромом – резиновыми пробками для уменьшения площади контакта с резиной). С целью уменьшения испарения брома при хранении после эксперимента, сатуратор с бромом помещали в морозильную камеру, обеспечивавшую охлаждение до $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура плавления брома равна $-7,25 \text{ }^\circ\text{C}$ [72]).

2.4.2. Методика исследования растворимости оксидов металлов в расплавах

Для исследования растворимости оксидов металлов в расплавах в стакан-контейнер потенциометрической ячейки помещали 50 г исследуемой смеси бромидов, включали подачу аргона, после чего ячейку нагревали до

температуры 973 К и выдерживали до установления равновесного значения ЭДС. Предварительно высушенный хлорид металла добавляли в расплав в количестве, соответствующем концентрации катиона в исследуемом расплаве, равной $0,05 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Далее проводили потенциметрическое титрование катионной кислоты в расплаве добавками основания.

Вначале рассчитывали начальную моляльность оксид-ионов O^{2-} , соответствующую суммарной навеске титранта, по формуле:

$$m_{O^{2-}}^0 = \frac{1000 \cdot w_{\text{осн}}}{2M_{\text{KOH}} \cdot w_{\text{р-ля}}} \quad (2.2)$$

После этого рассчитывали pO и равновесную моляльность оксид-ионов в исследуемом расплаве:

$$pO = \frac{E - E_0}{k},$$

$$m_{O^{2-}} = 10^{-pO}.$$

По полученным данным рассчитывали моляльность затраченного оксид-иона Δm (которая эквивалентна количеству образовавшегося в результате кислотно-основного процесса оксида), равную $\Delta m = m_{O^{2-}}^0 - 10^{-pO}$. Затем рассчитывали значение лигандного числа (степени оттитрованности) n для начальной моляльности (2.2) по формуле:

$$n = \frac{m_{O^{2-}}^0 - 10^{-pO}}{m_{Me^{2+}}^0} = \frac{\Delta m}{m_{Me^{2+}}^0}.$$

Исходя из рассчитанной моляльности затраченного оксид-иона Δm проводили расчет параметров кислотно-основных равновесий. Статистическую обработку результатов проводили в соответствии с [113].

При титровании для каждой точки на кривой титрования рассчитывалось значение константы диссоциации K'_{MeO} :

$$K'_{MeO} = m_{Me^{2+}}^0 - m_{O^{2-}}^0 + m_{O^{2-}} \cdot m_{O^{2-}} - m_{O^{2-}}^0 - m_{O^{2-}},$$

$$K'_{MeO} = m_{Me^{2+}}^0 - \Delta m \cdot 10^{-pO} - \Delta m,$$

$$pK'_{MeO} = -\lg K'_{MeO},$$

и произведения растворимости $K'_{s,MeO}$:

$$K'_{s,MeO} = m_{Me^{2+}}^0 - m_{O^{2-}}^0 + m_{O^{2-}} \cdot m_{O^{2-}},$$

$$K'_{s,MeO} = m_{Me^{2+}}^0 - \Delta m \cdot 10^{-pO},$$

$$pK'_{s,MeO} = -\lg K'_{s,MeO}.$$

Поскольку значение константы диссоциации описывает равновесие в ненасыщенном растворе оксида, а произведение растворимости – в насыщенном, то одновременно оба параметра не могут быть корректными, кроме случая когда добавка титранта приводит к насыщению и при этом осаждается незначительное количество оксида. Поэтому необходимо определять, насыщен ли раствор оксида в каждом конкретном случае. Эта процедура будет подробно описана в разделе 3.

РАЗДЕЛ 3

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ В БРОМИДНЫХ РАСПЛАВАХ И ОЦЕНКА СТЕПЕНИ СРОДСТВА ИХ КАТИОННОЙ ОСНОВЫ К ОКСИД- ИОНАМ

3.1. Растворимость оксидов в бромидных расплавах при 973К

Как было установлено в литературном обзоре, оценку относительных кислотных свойств ионных расплавов можно производить различными методами. В том случае, если анионный состав изучаемых расплавов одинаков, то наиболее целесообразно определять индексы оксоосновности методом растворимости оксидов, что подразумевает наличие соответствующих экспериментальных данных. Что касается бромидных расплавов, то до настоящего времени были получены данные по растворимости оксидов только в расплаве CsBr-KBr (2:1). Нами были проведены исследования растворимости оксидов состава MeO в следующих бромидных расплавах [A18]:

- KBr-NaBr (эквимольная смесь),
- KBr-LiBr (эвтектика состава 0,4:0,6),
- KBr-BaBr₂ (эвтектика состава 0,495:0,505,).

Рассмотрим полученные результаты.

3.1.1. Расплав эквимольной смеси KBr-NaBr

Эта система была выбрана нами в качестве эталона для бромидных расплавов, подобно тому, как эквимольная смесь KCl-NaCl является эталонной для расплавленных хлоридов. В этом расплаве изучена растворимость следующих оксидов: CaO, SrO, MnO, CoO, NiO, PbO.

Предварительно мы установили, что газовый мембранный кислородный электрод Pt(O₂)|YSZ обладает удовлетворительной обратимостью к оксид-ионам в расплаве KBr-NaBr. Соответствующая градуировочная зависимость $E - pO$ (рис. 3.1) состоит из двух участков с угловыми коэффициентами 1,15 RT/F при высоких значениях pO (1) и 2,3 RT/F при низких (2), излом

зависимости наблюдается при $pO=3,2$. Такое поведение газовых кислородных электродов наблюдалось в других ионных расплавах [115].

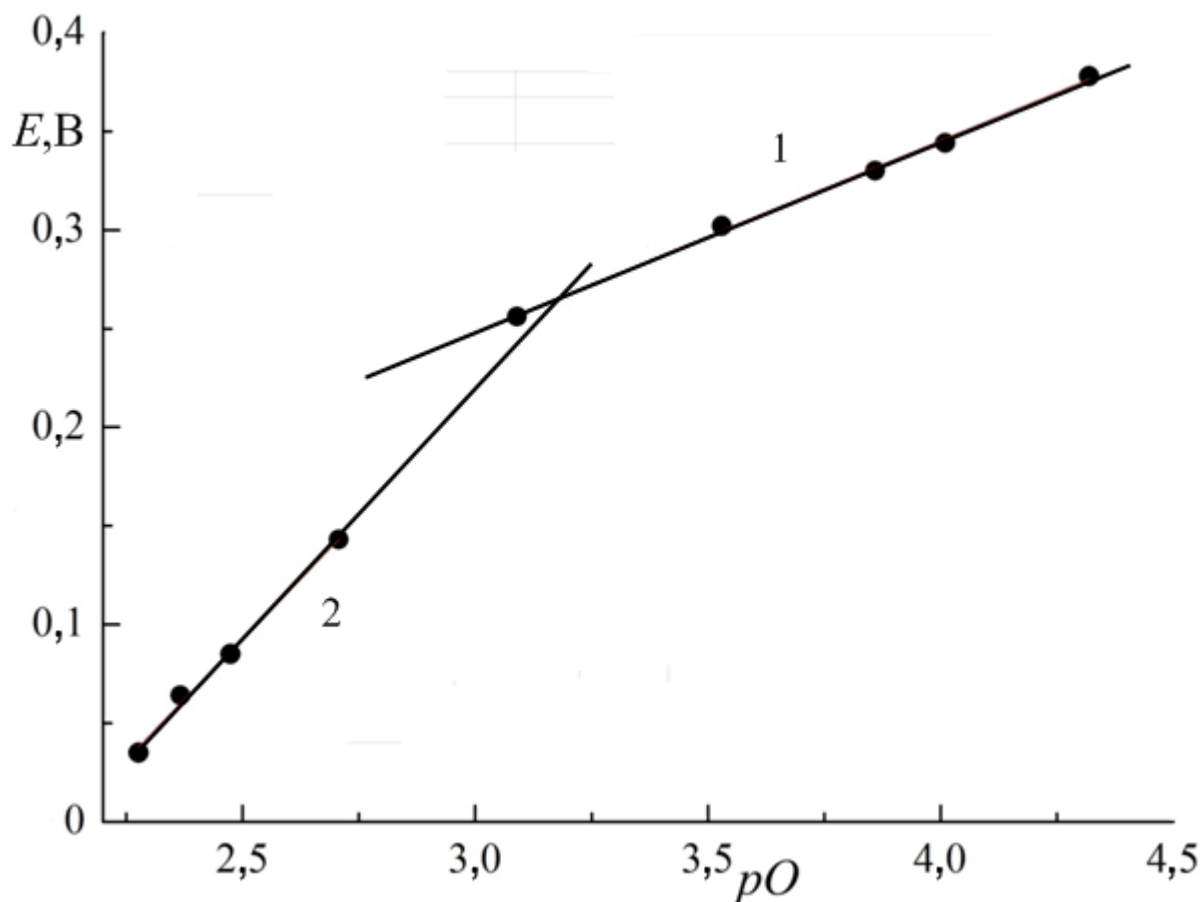


Рис. 3.1 Зависимость ЭДС цепи (2.1) от pO в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К с учетом результатов их статистической обработки.

Полученные зависимости:

$$E \text{ В} = -0,044 \pm 0,020 + 0,097 \pm 0,006 \cdot pO \text{ (при } E > 0,250 \text{ В)},$$

$$E \text{ В} = -0,521 \pm 0,050 + 0,245 \pm 0,020 \cdot pO \text{ (при } E < 0,250 \text{ В)},$$

использовались для расчета pO в дальнейших потенциометрических исследованиях.

Общий вид потенциометрических кривых титрования катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} добавками КОН представлен на рис. 3.2 Они представляют собой зависимости $pO-\theta$, где θ – отношение начальных молярностей оксид-ионов и катионов, $m_{O^{2-}}^0 - m_{Me^{2+}}^0$. Как видно из рисунка, все кривые титрования, в общем, схожи между собой, но имеют некоторые особенности. По форме кривой титрования изученные оксиды в соответствии

с подходом, предложенным в работе [116], можно разделить на практически нерастворимые, малорастворимые и умеренно растворимые в изучаемом расплаве. На основании подхода, предложенного в упомянутой работе, оксиды кобальта и никеля следует отнести к практически нерастворимым в расплаве KBr-NaBr (отсутствие области ненасыщенного раствора при малых добавках титранта). Оксиды марганца, свинца и кальция относятся к слаборастворимым, а стронция – к умеренно растворимым в исследованном бромидном расплаве.

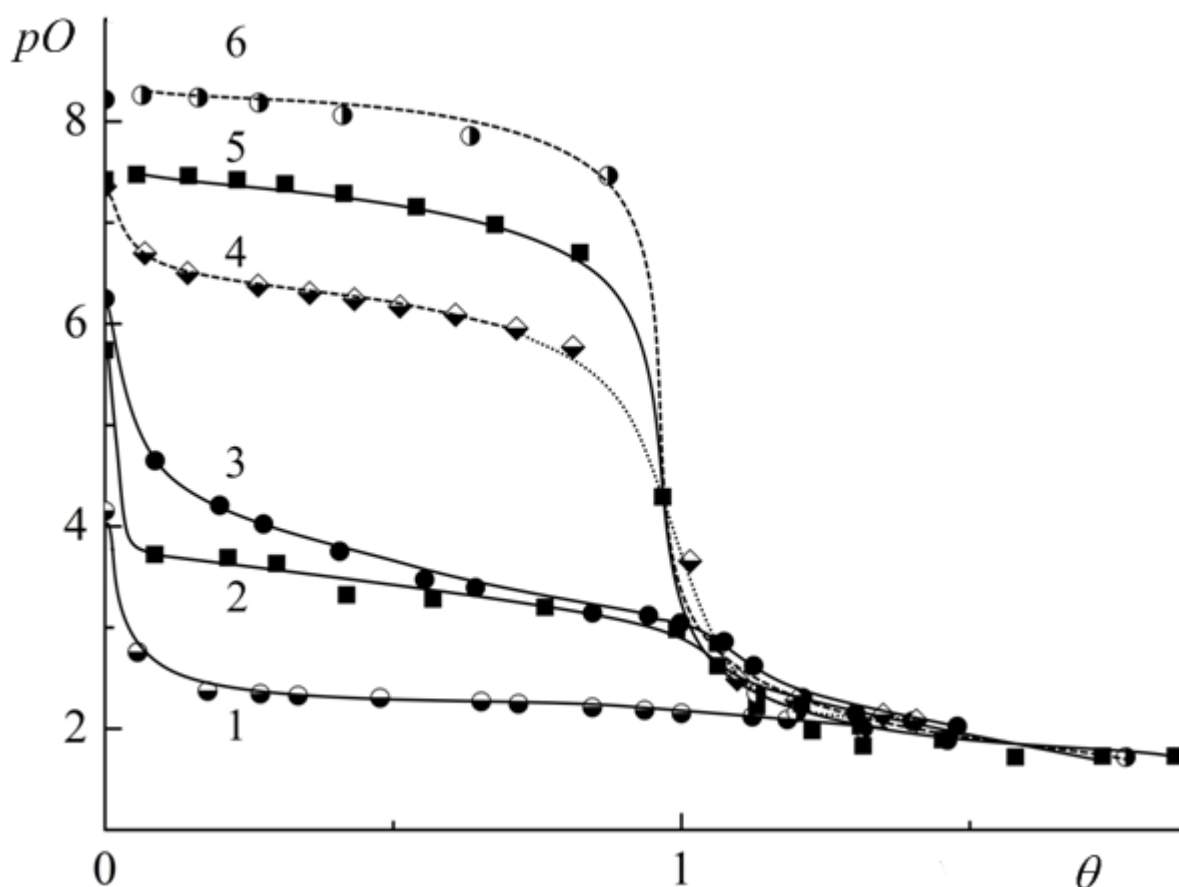


Рис. 3.2 Зависимость pO от θ при титровании катионов добавками KOH в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К: 1 - Sr^{2+} ($m_{Sr^{2+}}^0 = 0,050$ моль·кг⁻¹), 2 - Ca^{2+} ($m_{Ca^{2+}}^0 = 0,052$ моль·кг⁻¹), 3- Pb^{2+} ($m_{Pb^{2+}}^0 = 0,049$ моль·кг⁻¹), 4 - Mn^{2+} ($m_{Mn^{2+}}^0 = 0,044$ моль·кг⁻¹), 5 - Co^{2+} ($m_{Co^{2+}}^0 = 0,048$ моль·кг⁻¹), 6- Ni^{2+} ($m_{Ni^{2+}}^0 = 0,038$ моль·кг⁻¹).

На основании величин pO в области избытка катионной кислоты изученные оксиды можно расположить в последовательность, в которой

происходит увеличение растворимости: $\text{NiO} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{PbO} \approx \text{CaO} \rightarrow \text{SrO}$.

Резкое снижение значений pO на начальном участке титрования катионов Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} обусловлено образованием ненасыщенного раствора, в котором равновесие описывается константой диссоциации. Поэтому из данных, принадлежащих этому участку, можно оценить значения K_{MeO} для соответствующих оксидов.

Перейдем к рассмотрению количественных характеристик растворимости оксидов в расплаве KBr-NaBr .

Экспериментальные и расчетные данные, полученные при титровании катионов Sr^{2+} добавками основания, приведены в табл. 3.1. Расчеты позволяют оценить параметры, описывающие равновесия в растворе оксида стронция как $pK_{s,\text{SrO}} = (3,81 \pm 0,3)$ и $pK_{\text{SrO}} = (1,50 \pm 0,9)$, соответственно (значения, выбранные для оценки среднего, выделены в таблице серым цветом). Довольно большие значения доверительных интервалов объясняются тем, что как на кривой титрования, так и по расчетным данным, очень тяжело разграничить области ненасыщенного и насыщенного растворов для умеренно растворимых оксидов.

Следует отметить, что значение показателя константы диссоциации оксида стронция в изученном бромидном расплаве хорошо согласуется с индексом оксоосновности хлоридного Sr^{2+} -содержащего расплава KCl-NaCl-SrCl_2 , $pI_L = 1,95$ [44]. Поскольку последнее значение количественно характеризует сродство катионов стронция к оксид-ионам в хлоридном расплаве, можно сделать вывод, что степень сродства катионов Sr^{2+} к оксид-ионам в хлоридных и бромидных расплавах приблизительно одинакова.

Из полученных термодинамических параметров можно оценить концентрации ионной и недиссоциированной форм оксида стронция в его насыщенном растворе в бромидном расплаве, а также степень диссоциации. Значение произведения растворимости ($1,55 \cdot 10^{-4}$) дает возможность рассчитать концентрации ионов Sr^{2+} и O^{2-} в насыщенном растворе SrO как равные $1,24 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot кг $^{-1}$. Концентрация недиссоциированного оксида MeO в

его насыщенном растворе оценивается по формуле:

$$s_{MeO} = \frac{K_{s,MeO}}{K_{MeO}}. \quad (3.1)$$

В насыщенном растворе SrO эта величина составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹, а степень диссоциации этого оксида равна 0,71. Это дает возможность отнести оксид стронция к сильным основаниям в данном расплаве.

Таблица 3.1

Результаты потенциметрического титрования Sr²⁺

($m_{Sr^{2+}}^0 = 0,050$ моль·кг⁻¹) добавками КОН (0,5 O²⁻) в расплаве эквимольярной смеси KBr-NaBr при 973 К.

$w, \text{ г}$	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s,SrO}$	pK'_{SrO}	n
0	0	4,15	0,0001				
0,0159	0,0028	2,76	0,0018	0,0011	4,06	1,10	0,02
0,0499	0,0089	2,37	0,0043	0,0047	3,71	1,38	0,09
0,0755	0,0135	2,34	0,0045	0,0090	3,73	1,68	0,18
0,0938	0,0168	2,33	0,0047	0,0120	3,74	1,82	0,24
0,1337	0,0239	2,30	0,0050	0,0189	3,81	2,08	0,38
0,1828	0,0326	2,27	0,0054	0,0272	3,91	2,34	0,54
0,2009	0,0359	2,24	0,0057	0,0302	3,94	2,42	0,60
0,2367	0,0423	2,21	0,0062	0,0361	4,06	2,62	0,72
0,2621	0,0468	2,18	0,0066	0,0402	4,18	2,79	0,80
0,2800	0,0500	2,15	0,0071	0,0429	4,29	2,92	0,86
0,3144	0,0561	2,12	0,0076	0,0485	4,90	3,59	0,97
0,3314	0,0592	2,09	0,0081	0,0511			1,02
Среднее					3,81	1,50	

Экспериментальные данные по определению растворимости оксида кальция в расплаве эквимольярной смеси KBr-NaBr представлены на рис. 3.3 в табл. 3.2. В начале кривой титрования наблюдается участок резкого снижения pO , соответствующий области ненасыщенного раствора. Из

данных, принадлежащих этой области, можно рассчитать значение констант диссоциации CaO . Точка эквивалентности при потенциометрическом титровании катионов Ca^{2+} четко не выражена, однако ее достаточно надежно можно определить по дифференциальной кривой титрования (экстремум при концентрациях титранта между $0,05$ и $0,06$ моль·кг⁻¹, рис. 3.3, зависимость 3) и соответствует выходу на плато зависимости для лигандного числа (рис. 3.3, зависимость 2). Некоторое несовпадение начальной концентрации исследуемого вещества и экстремума дифференциальной кривой объясняется тем, что скачок наблюдается при значениях pO около $2,5$ (равновесная концентрация оксид-ионов $3 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹).

Поскольку значимого возрастания лигандного числа n после точки эквивалентности не наблюдается, можно сделать вывод о том, что оксид кальция не вступает во взаимодействие с избытком титранта т.е., не присоединяет оксид-ионы.

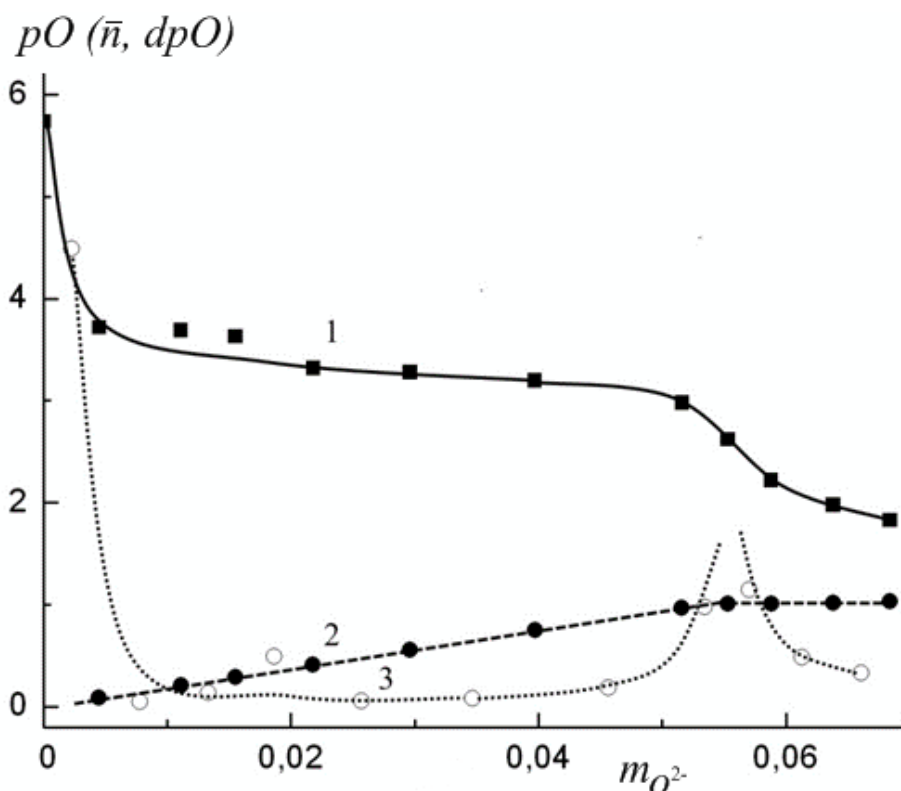


Рис. 3.3 Результаты исследования взаимодействия $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$ в расплаве KBr-NaBr при 973 К: зависимость pO (1), лигандного числа n (2) от моляльности титранта KOH и дифференциальная кривая титрования (3).

Параметры равновесий в растворах CaO в исследуемом бромидном расплаве таковы: $pK_{CaO} = (3,01 \pm 0,9)$, $pK_{s,CaO} = (5,00 \pm 0,30)$.

Таблица 3.2

Экспериментальные и расчетные данные потенциметрического титрования Ca^{2+} ($m_{Ca^{2+}}^0 = 0,052$ моль·кг⁻¹) добавками KOH ($0,5 O^{2-}$) в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К.

w , г	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s,CaO}$	pK'_{CaO}	n
0	0	5,74	$1,81 \cdot 10^{-6}$				
0,0253	0,0045	3,72	0,0002	0,0043	5,04	2,68	0,08
0,0620	0,0111	3,69	0,0002	0,0109	5,07	3,11	0,21
0,0869	0,0155	3,63	0,0002	0,0153	5,06	3,25	0,29
0,1221	0,0218	3,32	0,0005	0,0213	4,83	3,16	0,41
0,1655	0,0296	3,28	0,0005	0,0290	4,92	3,38	0,56
0,2222	0,0397	3,2	0,0006	0,0390	5,08	3,67	0,75
0,2890	0,0516	2,98	0,0011	0,0506			0,97
0,3096	0,0553	2,62	0,0024	0,0529			1,01
0,3294	0,0588	2,22	0,0061	0,0528			1,01
0,3573	0,0638	1,98	0,0105	0,0533			1,02
0,3832	0,0684	1,83	0,0149	0,0535			1,03
Среднее					5,00	3,01	

Экспериментальные данные по титрованию катионов свинца (II) добавками оксид-ионов представлены в табл. 3.3. Оцененное на основании экспериментальных данных значение произведения растворимости PbO составляет $pK_{s,PbO} = (5,20 \pm 0,20)$, а значение произведения константы диссоциации этого оксида - $pK_{PbO} = (3,59 \pm 0,10)$. На основании полученных термодинамических параметров значение s_{PbO} можно оценить как $2,51 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Возрастание значений лигандного числа после точки эквивалентности показывает, что осадок оксида свинца (II) реагирует с избытком оксид-ионов,

переходя в растворимые в расплаве плюмбаты. Такое поведение оксида свинца при избытке основания в расплаве эквимольной смеси KCl-NaCl наблюдали авторы работы [117]. Таким образом, оксид свинца PbO проявляет заметные кислотные свойства и в расплаве KBr-NaBr.

Таблица 3.3

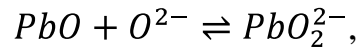
Экспериментальные и расчетные данные потенциометрического титрования Pb^{2+} ($m_{Pb^{2+}}^0=0,049$ моль·кг⁻¹) добавками KOH ($0,5 O^{2-}$) в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К.

$W, \text{ г}$	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{S,PbO}$	pK'_{PbO}	n
0	0	6,25	$5,66 \cdot 10^{-7}$				
0,0239	0,0043	4,65	$4,31 \cdot 10^{-5}$	0,0042	6,00	3,63	0,09
0,0546	0,0098	4,21	0,0001	0,0097	5,61	3,60	0,20
0,0755	0,0135	4,02	0,0001	0,0134	5,47	3,60	0,27
0,1117	0,0199	3,75	0,0002	0,0198	5,29	3,58	0,40
0,1522	0,0272	3,47	0,0003	0,0268	5,13	3,56	0,55
0,1764	0,0315	3,39	0,0004	0,0311	5,14	3,63	0,63
0,2321	0,0414	3,14	0,0007	0,0407	5,23	3,84	0,83
0,2587	0,0462	3,12	0,0008	0,0454	5,57	4,22	0,93
0,2740	0,0489	3,05	0,0009	0,0480	6,06	4,74	0,98
0,2947	0,0526	2,86	0,0014	0,0512			1,05
0,3088	0,0551	2,62	0,0024	0,0528			1,08
0,3322	0,0593	2,30	0,0050	0,0544			1,11
0,3574	0,0638	2,15	0,0071	0,0567			1,16
0,3843	0,0686	2,07	0,0085	0,0602			1,23
0,4057	0,0724	2,02	0,0095	0,0630			1,28
Среднее					5,20	3,59	

Оценить концентрацию плюмбатов в расплаве можно на основе лигандного числа:

$$m_{PbO_2^{2-}} = m_{Pb^{2+}}^0 \cdot (n - 1). \quad (3.2)$$

Тогда константа равновесия реакции



может быть оценена как $\lg K = 2,1 \pm 0,12$:

$$K = \frac{(n-1) \cdot m_{Pb^{2+}}^0 \cdot K_{PbO}}{K_{s,PbO} \cdot m_{O^{2-}}}.$$

Установить, насыщен ли исследуемый расплав относительно PbO в процессе титрования можно по дрейфу расчетных значений pK_{PbO} или $pK_{s,PbO}$ (рис. 3.4).

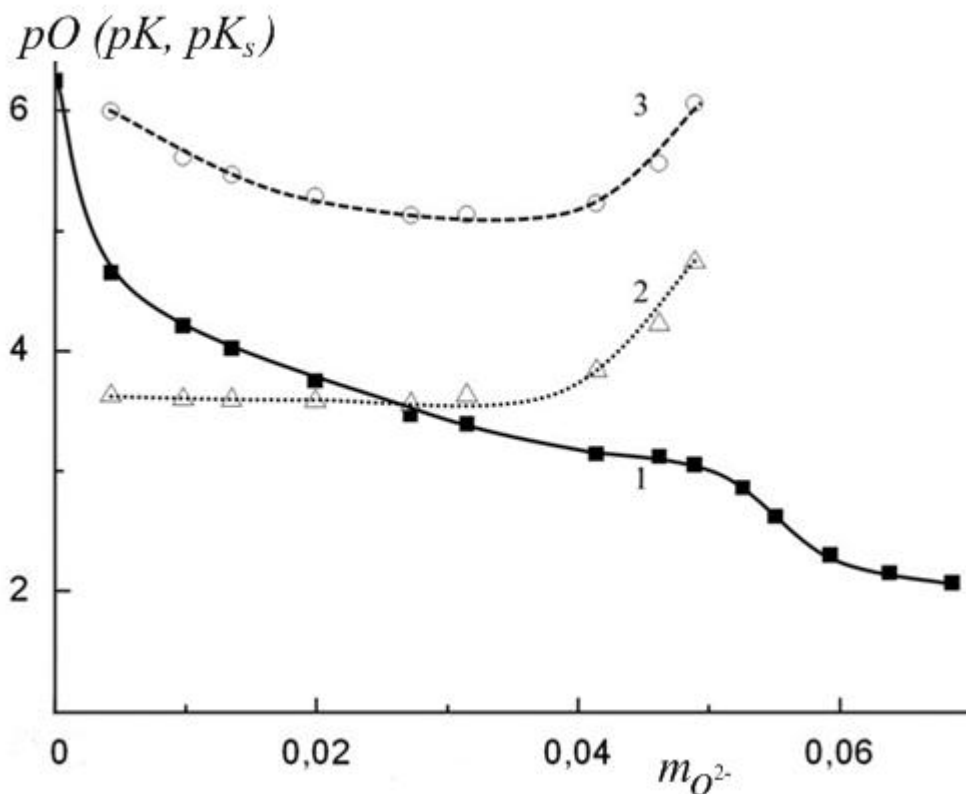


Рис. 3.4 Зависимость pO (1), pK (2) и pK_s (3) от моляльности оксид ионов при потенциометрическом титровании катионов Pb^{2+} в расплаве эвтектической смеси KBr-NaBr при 973 К.

В начальной части кривой титрования расчетное значение $pK'_{s,PbO}$ снижается, т.е., произведение концентраций Pb^{2+} и O^{2-} возрастает, а значит, раствор является ненасыщенным по отношению к PbO, и равновесие в нем описывается константой диссоциации. Выход значения $pK'_{s,PbO}$ на плато соответствует насыщению раствора относительно PbO, при этом значение

pK_{pbo} начинает возрастать. Одновременный дрейф обоих расчетных значений вблизи точки эквивалентности обусловлен погрешностями оценки равновесных концентраций, связанными с наличием кислородсодержащих примесей в исходном расплаве. Вносимые погрешности становятся особенно существенными вблизи точки эквивалентности, поскольку равновесная концентрация катиона в расплаве становится очень малой [118].

Рассмотрим результаты титрования катионов Mn^{2+} в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Результаты потенциметрического титрования Mn^{2+}

($m_{Mn^{2+}}^0 = 0,044$ моль·кг⁻¹) добавками КОН (0,5 O²⁻) в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К.

$w, \text{ г}$	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s,MnO}$	pK'_{MnO}	n
0	0	7,36	$4,40 \cdot 10^{-8}$				
0,0171	0,0031	6,70	$2,01 \cdot 10^{-7}$	0,0031	8,08	5,57	0,07
0,0354	0,0063	6,50	$3,16 \cdot 10^{-7}$	0,0063	7,92	5,73	0,14
0,0655	0,0117	6,38	$4,20 \cdot 10^{-7}$	0,0117	7,87	5,94	0,27
0,0875	0,0156	6,31	$4,96 \cdot 10^{-7}$	0,0156	7,85	6,05	0,36
0,1066	0,0190	6,24	$5,71 \cdot 10^{-7}$	0,0190	7,85	6,13	0,43
0,1261	0,0225	6,17	$6,75 \cdot 10^{-7}$	0,0225	7,84	6,19	0,51
0,1499	0,0268	6,09	$8,16 \cdot 10^{-7}$	0,0268	7,85	6,28	0,61
0,1759	0,0314	5,95	$1,11 \cdot 10^{-6}$	0,0314	7,85	6,35	0,71
0,2001	0,0357	5,77	$1,70 \cdot 10^{-6}$	0,0357	7,85	6,40	0,81
0,2501	0,0447	3,66	0,0002	0,0444			1,01
0,2703	0,0483	2,49	0,0033	0,0450			1,02
0,2955	0,0528	2,28	0,0053	0,0475			1,08
0,3326	0,0594	2,14	0,0073	0,0521			1,08
0,3468	0,0619	2,08	0,0083	0,0536			1,12
Среднее					7,85	5,65	

Положение участка кривой титрования катионов Mn^{2+} (рис. 3.2),

соответствующего избытку катионной кислоты, свидетельствует о том, что произведение растворимости MnO в расплаве эквимолярной смеси $KBr-NaBr$ значительно меньше, чем $K_{s,CaO}$ (рис. 3.2). Приведенные в табл. 3.4 результаты измерений позволяют оценить показатели параметров равновесий следующим образом $pK_{s,MnO} = (7,85 \pm 0,02)$ и $pK_{MnO} = (5,65 \pm 0,28)$.

Результаты титрования катионов Co^{2+} , приведенные в таблице 3.5, позволяют оценить значение показателя произведения растворимости оксида кобальта (II) как $pK_{s,CoO} = (8,80 \pm 0,08)$, а $pK_{CoO} = (6,85 \pm 1,35)$.

Таблица 3.5

Результаты потенциметрического титрования Co^{2+}

($m_{Co^{2+}}^0 = 0,048$ моль·кг⁻¹) добавками КОН в расплаве эквимолярной смеси $KBr-NaBr$ при 973 К.

$W, \text{ г}$	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s,SrO}$	pK'_{SrO}	n
0	0	7,42	$3,78 \cdot 10^{-8}$				
0,0158	0,0028	7,47	$3,36 \cdot 10^{-8}$	0,0028	8,79	6,24	0,06
0,0414	0,0074	7,46	$3,44 \cdot 10^{-8}$	0,0074	8,82	6,69	0,14
0,0656	0,0117	7,42	$3,78 \cdot 10^{-8}$	0,0117	8,83	6,90	0,23
0,0893	0,0159	7,38	$4,16 \cdot 10^{-8}$	0,0159	8,84	7,04	0,31
0,1185	0,0212	7,29	$5,15 \cdot 10^{-8}$	0,0212	8,81	7,14	0,41
0,1544	0,0276	7,15	$7,01 \cdot 10^{-8}$	0,0276	8,78	7,22	0,54
0,1934	0,0345	6,98	$1,05 \cdot 10^{-7}$	0,0345	8,76	7,30	0,68
0,2355	0,0421	6,70	$1,99 \cdot 10^{-7}$	0,0421	8,75	7,37	0,82
0,2765	0,0494	4,29	$5,15 \cdot 10^{-5}$	0,0493	7,06	5,75	0,97
0,3037	0,0542	2,84	0,0014	0,0528			1,03
0,3454	0,0617	2,24	0,0057	0,0560			1,10
0,3746	0,0669	2,02	0,0095	0,0574			1,13
Среднее					8,80	6,85	

Концентрацию оксида кобальта s_{CoO} в его насыщенном растворе в расплаве $KBr-NaBr$ можно оценить как $1,12 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹. Сравнивая это

значение с концентрацией ионов Co^{2+} и O^{2-} в насыщенном растворе CoO ($4,1 \cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹), можно заключить, что оксид кобальта является очень слабым основанием Лукса-Флуда в исследуемом расплаве.

Экспериментальные и расчетные данные для реакции взаимодействия катионов никеля (II) с оксид-ионами в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr приведены в таблице 3.6. По данным, полученным в области насыщенного раствора можно оценить значение показателя произведения растворимости $pK_{s,\text{NiO}} = (9,72 \pm 0,38)$.

Таблица 3.6

Результаты потенциометрического титрования Ni^{2+}

($m_{\text{Ni}^{2+}}^0 = 0,038$ моль·кг⁻¹) добавками KOH ($0,5 \text{ O}^{2-}$) в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К.

w , г	$m_{\text{O}^{2-}}^0$ моль·кг ⁻¹	pO	$m_{\text{O}^{2-}}$ моль·кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s,\text{SrO}}$	pK'_{SrO}	n
0	0	8,22	$6,08 \cdot 10^{-9}$				
0,0137	0,0024	8,26	$5,53 \cdot 10^{-9}$	0,0024	9,71	7,10	0,06
0,0345	0,0062	8,24	$5,80 \cdot 10^{-9}$	0,0062	9,73	7,52	0,16
0,0569	0,0102	8,19	$6,53 \cdot 10^{-9}$	0,0102	9,74	7,75	0,27
0,0877	0,0157	8,06	$8,68 \cdot 10^{-9}$	0,0157	9,71	7,91	0,41
0,1349	0,0241	7,86	$1,40 \cdot 10^{-8}$	0,0241	9,71	8,09	0,63
0,1858	0,0332	7,46	$3,44 \cdot 10^{-8}$	0,0332	9,78	8,30	0,87
0,2405	0,0429	2,35	0,0045	0,0385			1,01
0,2553	0,0456	2,16	0,0069	0,0386			1,02
0,2800	0,0500	2,00	0,0100	0,0400			1,05
0,3110	0,0555	1,89	0,0130	0,0425			1,12
Среднее					9,72	7,67	

Статистическая обработка результатов, полученных в расплаве KBr-NaBr дает следующее линейное уравнение регрессии:

$$pK_{s,\text{MeO}} = (2,44 \pm 0,98) + (0,161 \pm 0,02)Zer_{\text{Me}^{2+}}^{-2}$$

Значение углового коэффициента практически совпадает с

соответствующим параметром для хлоридных расплавов [30]. Что касается свободного члена, то этот параметр, зависящий от величины сродства катионной основы расплава к оксид-ионам, также близок к соответствующей величине для расплава KCl-NaCl. Это позволяет сделать заключение, что кислотные свойства эквимольных смесей KX-NaX (X=Cl, Br) близки, а замена жесткого основания хлорид-иона более мягким бромидом не приводит к существенному изменению взаимодействия «оксид-расплав» при температурах порядка 1000 К.

Данные, полученные при исследовании кислотных свойств катионов по Луксу-Флуду и растворимости соответствующих оксидов в расплаве KBr-NaBr при 973 К, сведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Параметры растворимости некоторых оксидов в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К (моляльность).

MeO	$Zer_{Me^{2+}}^{-2}$	$pK_{s,MeO}$	pK_{MeO}	s_{MeO}	$s_{Me^{2+}} = s_{O^{2-}}$	Σs
PbO	20,16	5,19	3,59	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-2}$
SrO	22,22	3,81	1,50	$4,97 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$
CaO	29,59	4,99	3,12	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$
MnO	38,64	7,85	5,65	$6,30 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$6,42 \cdot 10^{-3}$
CoO	52,60	8,80	6,85	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$4,05 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$
NiO	58,44	9,72	—	—	$1,38 \cdot 10^{-5}$	—

Их анализ показывает, что за исключением оксидов свинца, стронция и кальция, все оксиды в данном бромидном расплаве являются слабыми основаниями, для которых концентрация недиссоциированного оксида s_{MeO} в насыщенном растворе не превышает $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹. Оксид кальция является основанием средней силы, хотя и значительно более слабым, чем SrO, степень его диссоциации в насыщенном растворе равна 0,19, для оксида стронция соответствующая величина равна 0,71. Оксид свинца имеет наибольшую из всех исследованных оксидов растворимость в бромидном расплаве вслед-

ствие того, что он является наиболее легкоплавким из исследуемых оксидов, его температура плавления является довольно близкой к температуре эксперимента. Степень диссоциации PbO в насыщенном растворе равна 0,09.

На рис. 3.5 представлена зависимость $pK_{sx,MeO}$ (молярные доли) от поляризующего действия катиона по Гольдшмидту Zer^{-2} (Z – заряд катиона, e – заряд электрона, r – радиус катиона в нм) для всех изученных оксидов в бромидных расплавах CsBr-KBr (2:1), KBr-NaBr (эквимольный) и в эталонном расплаве KCl-NaCl (эквимольный) при 973 К. Как и в других расплавах, в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr прослеживается тенденция к увеличению растворимости оксида с уменьшением поляризующего действия катиона. Во всех случаях данные, соответствующие катионам Pb^{2+} , выпадают из линейной зависимости. Это связано с близостью температуры плавления PbO (1160 К) к температуре, при которой проводится исследование [39]. Кроме того, в отличие от других исследуемых металлов, свинец является p -элементом. В хлоридных расплавах для системы $Pb^{2+}-O^{2-}$ также наблюдаются довольно значительные отклонения от общих закономерностей.

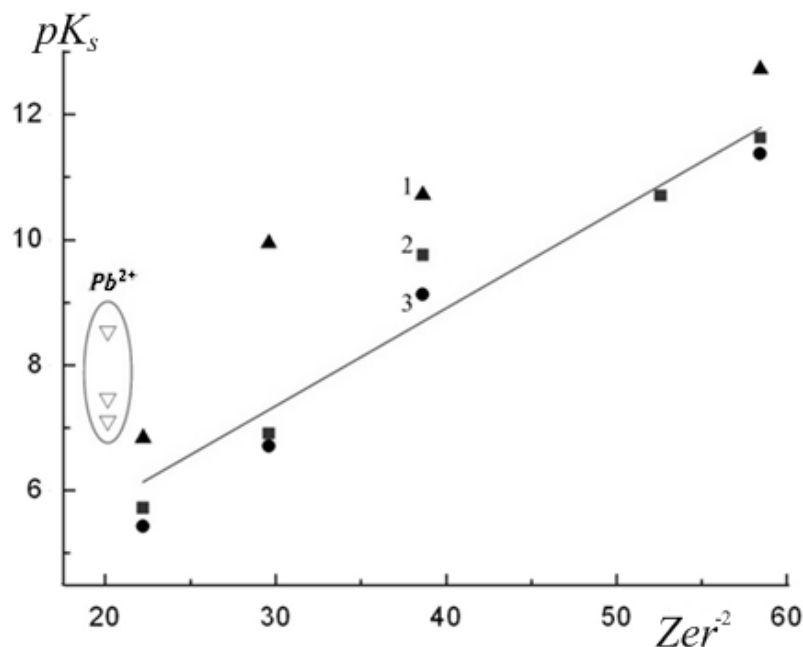


Рис. 3.5 Зависимость показателя произведения растворимости pK_{sx} оксидов от поляризующего действия катионов Zer^{-2} по Гольдшмидту в расплавах CsBr-KBr (1), KBr-NaBr (2) и KCl-NaCl (3) при 973 К.

Угловой коэффициент этой зависимости близок к соответствующему параметру для аналогичных корреляций, полученных в хлоридных расплавах, в то время, как свободные члены аппроксимаций существенно отличаются вследствие различной степени взаимодействия между конкретным галогенидным расплавом и ионами, входящими в состав растворенного оксида (Me^{2+} и O^{2-}). Установленная зависимость позволяет оценивать растворимость оксидов состава MeO в данном расплаве, исходя из соответствующих физических характеристик катиона, входящего в состав этого оксида, без проведения дополнительных исследований.

3.1.2 Расплав смеси $KBr-BaBr_2$ (0,495:0,505)

В качестве модельного бромидного расплава, содержащего катионы щелочноземельных металлов, нами был выбран расплав эвтектической смеси $KBr-BaBr_2$. Поскольку индексы оксоосновности хлоридных расплавов на основе солей стронция и бария близки, предполагалось, что полученные для исследуемого расплава данные могут быть использованы и для интерпретации оксокислотности в расплавах на основе бромида стронция без существенных поправок.

Катионная основа выбранного расплава обладает более сильным сродством к оксид-ионам, чем расплав эквимолярной смеси $KBr-NaBr$, поэтому выбор катионов металлов для исследования растворимости соответствующих оксидов значительно уже. В данном расплаве нами были исследованы растворимости оксидов марганца, никеля и свинца.

Градуировочная зависимость $E-pO$ в расплаве $KBr-BaBr_2$ представлена на рис. 3.6. Исследуемый расплав даже после раскисления добавками бромида аммония содержит некоторое количество кислородсодержащих примесей $m_{O^{2-}}^*$, поэтому при малых добавках донора оксид-ионов зависимость искажается (участок 1), так как фактическая концентрация оксид-ионов в расплаве $m_{O^{2-}}^* + m_{O^{2-}}$ сравнима с $m_{O^{2-}}^*$. В интервале pO от 2,3 до 2,7 зависимость характеризуется угловым коэффициентом, близким к $1,15RT/F$,

что отвечает электродному процессу:



с переносом двух электронов. На этом участке (2) зависимость аппроксимируется уравнением:

$$E, \text{В} = -0,167 \pm 0,020 + 0,095 \pm 0,010 \cdot pO,$$

Эта регрессия была далее использована при обработке результатов потенциометрических исследований.

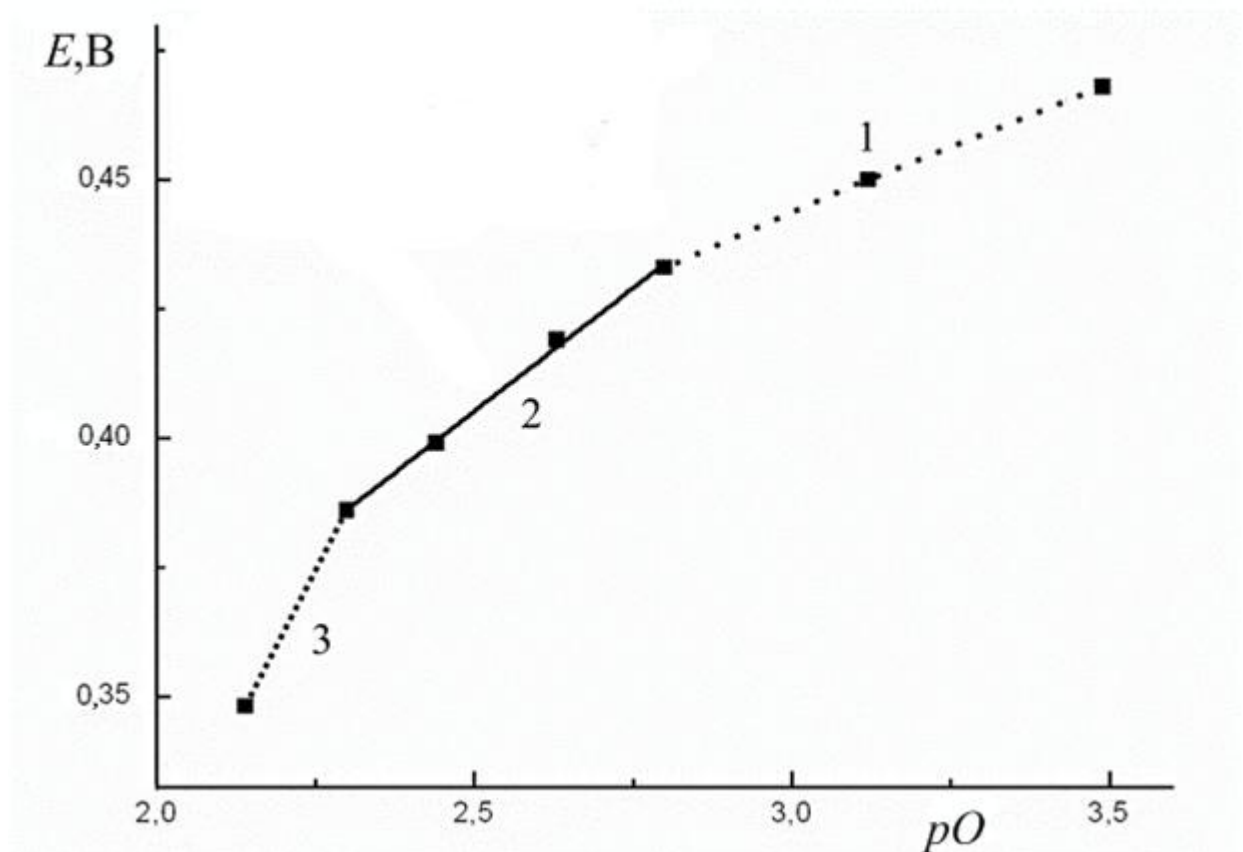
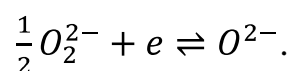


Рис. 3.6 Зависимость ЭДС цепи (2.1) от pO в расплаве эвтектической смеси $KBr-BaBr_2$ при 973 К и результаты ее статистической обработки.

На участке 3 (рис. 3.6) угловой коэффициент равен 0,167 В, что объясняется пероксидной функцией кислородного электрода при низких значениях pO в расплаве:



В этом случае на образование одного оксид-иона расходуется 1 электрон и теоретическое значение $2,3RT/F$ при 973 К равно 0,193 В. На практике,

однако, значения угловых коэффициентов отличаются от теоретического. В хлоридных расплавах с низкими значениями pI_L угловые коэффициенты, как правило, превышают 0,2 В, а в расплавах с высокими pI_L или содержащих галогенид-ионы с выраженными восстановительными свойствами угловые коэффициенты ниже 0,193 В [119]. Подобная ситуация имеет место и в данном случае: расплав содержит катионы Va^{2+} с более сильным сродством к оксид-ионам по сравнению с катионами типичных щелочных металлов, а анион Vr^- более склонен к окислению, чем хлорид-ион.

Поскольку участки кривых потенциометрического титрования, данные из которых используются для расчетов параметров равновесий в растворах оксидов, лежат выше интервала ЭДС, при которых имеет место пероксидная функция, данные из участка 3 (рис. 3.6) не использовались для обработки результатов потенциометрических измерений.

Кривые титрования катионов Ni^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} добавками донора оксид-ионов КОН представлены на рис. 3.7. Для первых двух катионов зависимости имеют четко выраженный скачок pO в области точки эквивалентности, что свидетельствует о стехиометрии взаимодействия 1:1 и низкой растворимости образующихся оксидов. Кривая титрования катионов Mn^{2+} также содержит участок резкого снижения pO при малых добавках оксид-ионов из-за образования ненасыщенного раствора MnO . Кривая титрования катионов Pb^{2+} не содержит скачка pO вблизи точки эквивалентности, что говорит о хорошей растворимости и диссоциации образующегося PbO в исследуемом расплаве.

Экспериментальные и расчетные данные, полученные при титровании катионов Pb^{2+} , приведены в табл. 3.8. Из них видно, что при добавлении первых добавок донора оксид-ионов, фактического осаждения оксида не происходит, что подтверждается практически не изменяющимися значениями pK'_{PbO} . На основании этих значений величину показателя константы диссоциации PbO можно оценить как $2,39 \pm 0,05$, т.е. на фоне расплава $VaVr_2-KVr$ оксид свинца диссоциирует в большей степени, чем в

расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr, поскольку катионная основа первого расплава (Ba^{2+}) связывает оксид-ионы в гораздо большей степени, чем в эталонном расплаве.

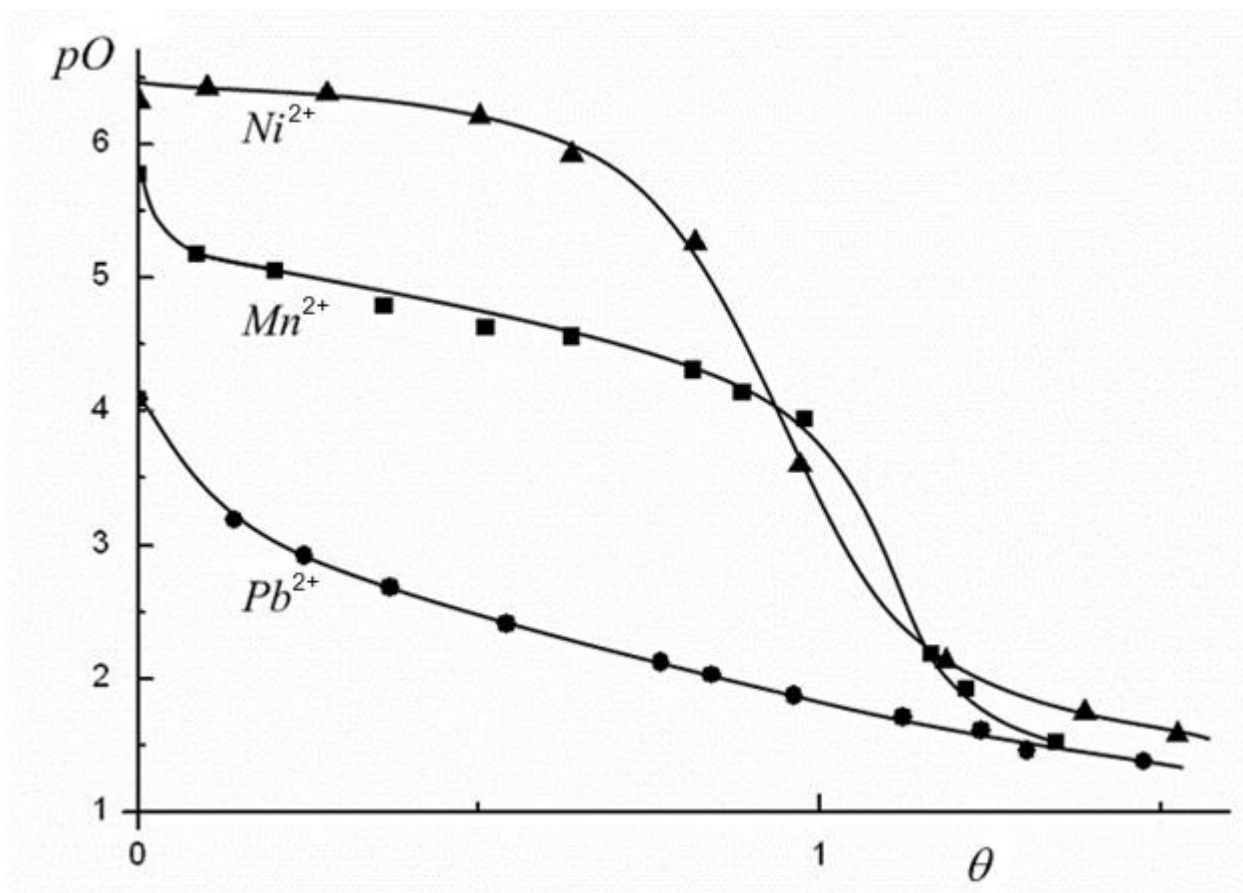


Рис. 3.7 Зависимости pO - θ при титровании катионов Ni^{2+} ($0,026$ моль·кг⁻¹), Mn^{2+} ($0,050$ моль·кг⁻¹) и Pb^{2+} ($0,050$ моль·кг⁻¹) добавками 2 КОН (O^{2-}) в расплаве эвтектической смеси KBr-BaBr₂ при 973 К.

Последующие добавки приводят к осаждению PbO , и по соответствующим данным можно оценить значение $pK_{s,PbO}$ как $4,04 \pm 0,15$. Исходя из полученных констант, можно оценить значение концентрации недиссоциированного оксида свинца в насыщенном растворе как $0,022$ моль·кг⁻¹, а степень диссоциации α как $0,30$. Это позволяет отнести PbO к оксидам, умеренно растворимым в расплаве эвтектической смеси KBr-BaBr₂.

Полученные экспериментальные данные титрования катионов Mn^{2+} в расплаве KBr-BaBr₂ и результаты их обработки приведены в табл. 3.9.

Данные, полученные для точек на участке резкого снижения pO , позволяют оценить показатель константы диссоциации pK_{MnO} как $4,50 \pm 0,36$. Пологий участок отвечает области насыщенного раствора, и, исходя из данных этого участка, расчетное значение показателя произведения растворимости $pK_{s,MnO}$ составляет $6,31 \pm 0,10$.

Таблица 3.8

Результаты потенциметрического титрования Pb^{2+}

($m_{Pb^{2+}}^0 = 0,050$ моль·кг⁻¹) добавками КОН в расплаве эвтектической смеси $KBr-BaBr_2$ при 973 К.

$w, \text{ г}$	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s,PbO}$	pK'_{PbO}	n
0	0	4,09	0,0001				
0,0416	0,0074	3,19	0,0006	0,0068	4,55	2,39	0,14
0,0721	0,0129	2,92	0,0012	0,0117	4,33	2,40	0,23
0,1092	0,0195	2,67	0,0021	0,0174	4,16	2,40	0,35
0,1597	0,0285	2,40	0,004	0,0245	3,99	2,38	0,49
0,2266	0,0405	2,23	0,0059	0,0345	4,04	2,58	0,69
0,2485	0,0444	2,17	0,0068	0,0376	4,08	2,65	0,75
0,2844	0,0508	2,13	0,0075	0,0433			0,87
0,3314	0,0592	2,06	0,0087	0,0504			1,01
0,3655	0,0653	2,02	0,0095	0,0557			1,11
0,3854	0,0688	1,96	0,0109	0,0579			1,12
0,4359	0,0778	1,93	0,0118	0,066			
Среднее					4,04	2,39	

Полученные значения позволяют оценить концентрацию недиссоциированного оксида в расплаве $s_{MnO} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ и степень диссоциации $\alpha = 0,04$. Таким образом, насыщенный раствор MnO в исследуемом расплаве содержит оксид, главным образом, в недиссоциированной форме, и его можно отнести к слабым основаниям.

Следует также отметить, что для оксида марганца небольшое

повышение сродства катионной основы расплава к оксид-ионам не оказывает существенного влияния на полную растворимость, поскольку в равновесии:



не принимают участие ионы и поэтому изменение состава расплава не должно оказывать на него заметного влияния.

Таблица 3.9

Результаты потенциметрического титрования Mn^{2+}

($m_{Mn^{2+}}^0 = 0,050$ моль·кг⁻¹) добавками КОН (0,5 O²⁻) в расплаве эвтектической смеси KBr-BaBr₂ при 973 К.

$w, \text{ г}$	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s,MnO}$	pK'_{MnO}	n
0	0	5,78	$1,66 \cdot 10^{-6}$				
0,0241	0,0043	5,18	$6,63 \cdot 10^{-6}$	0,0043	6,52	4,15	0,09
0,0562	0,0100	5,05	$8,86 \cdot 10^{-6}$	0,0100	6,45	4,45	0,20
0,1012	0,0181	4,79	$1,62 \cdot 10^{-5}$	0,0181	6,28	4,54	0,36
0,1429	0,0255	4,63	$2,34 \cdot 10^{-5}$	0,0255	6,24	4,65	0,51
0,1781	0,0318	4,56	$2,77 \cdot 10^{-5}$	0,0318	6,30	4,80	0,64
0,2282	0,0408	4,31	$4,95 \cdot 10^{-5}$	0,0407	6,34	4,94	0,81
0,2483	0,0443	4,14	$7,30 \cdot 10^{-5}$	0,0443	6,38	5,02	0,88
0,2739	0,0489	3,94	$1,16 \cdot 10^{-4}$	0,0488	6,84	5,53	0,98
0,3259	0,0582	2,18	0,0066	0,0516			1,03
0,3404	0,0608	1,92	0,0121	0,0486			0,97
0,3773	0,0674	1,52	0,0305	0,0369			0,74
Среднее					6,31	4,50	

Из экспериментальных данных (табл. 3.10), полученных при титровании катионов Ni^{2+} , нельзя получить значение константы диссоциации оксида никеля, так как на кривой титрования (рис. 3.7) отсутствует участок резкого снижения значений pO в начале титрования. Полученные данные позволяют оценить только показатель произведения растворимости оксида никеля $pK'_{s,NiO}$ в расплаве KBr-BaBr₂ как $8,05 \pm 0,52$. Это значит, что оксид никеля

практически нерастворим в исследуемом расплаве.

Таблица 3.10

Результаты потенциметрического титрования Ni^{2+}

($m_{Ni^{2+}}^0 = 0,026$ моль·кг⁻¹) добавками КОН (0,5 O²⁻) в расплаве эвтектической смеси KBr-BaBr₂ при 973 К.

$W, \text{ г}$	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s, NiO}$	pK'_{NiO}	n
0	0	6,32	$4,84 \cdot 10^{-7}$				
0,0148	0,0026	6,42	$3,79 \cdot 10^{-7}$	0,0026	8,05	5,47	0,10
0,0404	0,0072	6,38	$4,18 \cdot 10^{-7}$	0,0072	8,10	5,96	0,28
0,0729	0,0130	6,21	$6,16 \cdot 10^{-7}$	0,0130	8,10	6,21	0,50
0,0925	0,0165	5,93	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,0165	7,95	6,17	0,64
0,1189	0,0212	5,26	$5,46 \cdot 10^{-6}$	0,0212	7,58	5,91	0,82
0,1413	0,0252	3,60	0,0003	0,0250	6,59	4,99	0,96
0,1725	0,0308	2,14	0,0073	0,0235			0,90
0,2023	0,0361	1,75	0,0179	0,0182			0,90
0,2219	0,0396	1,58	0,0264	0,0133			0,81
Среднее					8,05	-	

Результаты исследования равновесий в растворах оксидов в эвтектической смеси KBr-BaBr₂ приведены в табл 3.11.

Таблица 3.11

Параметры растворимости некоторых оксидов в расплаве эвтектической смеси KBr-BaBr₂ при 973 К.

MeO	$Zer_{Me^{2+}}^{-2}$	$pK_{s, MeO}$	pK_{MeO}	s_{MeO}	$s_{Me^{2+}} = s_{O^{2-}}$	Σs
PbO	20,16	3,92	2,36	$2,75 \cdot 10^{-2}$	0,108	0,136
MnO	38,64	6,31	4,50	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$5,87 \cdot 10^{-2}$	$7,42 \cdot 10^{-2}$
NiO	58,44	8,05	—	—	-	—

При сравнении с соответствующими данными табл. 3.7 видно, что расплав эвтектической смеси KBr-BaBr₂ обладает более сильным средством к оксид-ионам, чем расплав эквимольярной смеси KBr-NaBr. Это способствует

увеличению растворимости оксидов (ионной части), образованных исследуемыми катионами.

3.1.3. Расплав эвтектической смеси KBr-LiBr (0,4:0,6)

Данный расплав был выбран нами в качестве модельного расплава с относительно сильными кислотными свойствами. Выбор катионов для оценки индекса оксоосновности расплава эвтектики KBr-LiBr весьма невелик. Нами были исследованы кислотные свойства катионов Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} по Луксу-Флуду и растворимость соответствующих оксидов.

Градуировочная зависимость для мембранного кислородного электрода $Pt(O_2)|YSZ$ в расплаве эвтектической смеси KBr-LiBr представлена на рис. 3.8. Она представляет прямую линию с угловым коэффициентом 0,114 В, близким к значению $2,3 RT/F$, что подтверждает протекание на электроде процесса (3.3) с переносом двух электронов. Зависимость аппроксимируется следующим уравнением:

$$E \text{ В} = 0,240 \pm 0,020 + 0,114(\pm 0,009) \cdot pO$$

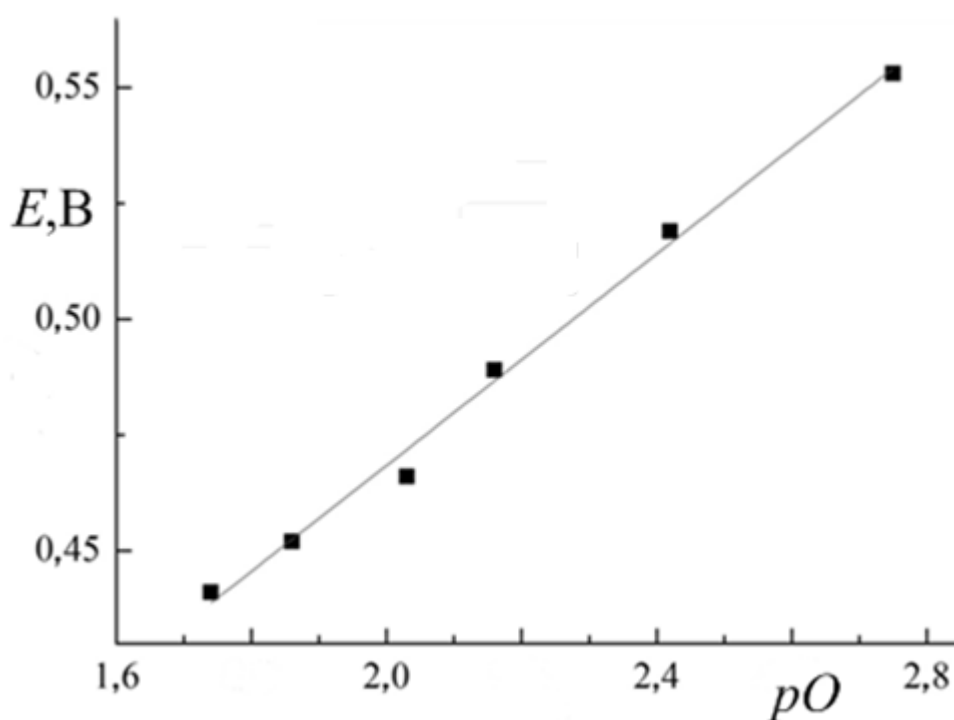


Рис. 3.8 Зависимость ЭДС цепи (2.1) от pO в расплаве эвтектической смеси KBr-LiBr при 973 К и результаты ее статистической обработки.

Кривые потенциометрического титрования (зависимости $pO - \theta$)

катионов Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} представлены на рис. 3.9. По форме этих зависимостей все изученные оксиды можно отнести к практически нерастворимым в исследуемом расплаве. Это может быть следствием наличия в исследуемом расплаве кислородсодержащих примесей и влаги, которые приводят к осаждению оксида при добавлении катионной добавки в номинально бескислородный расплав.

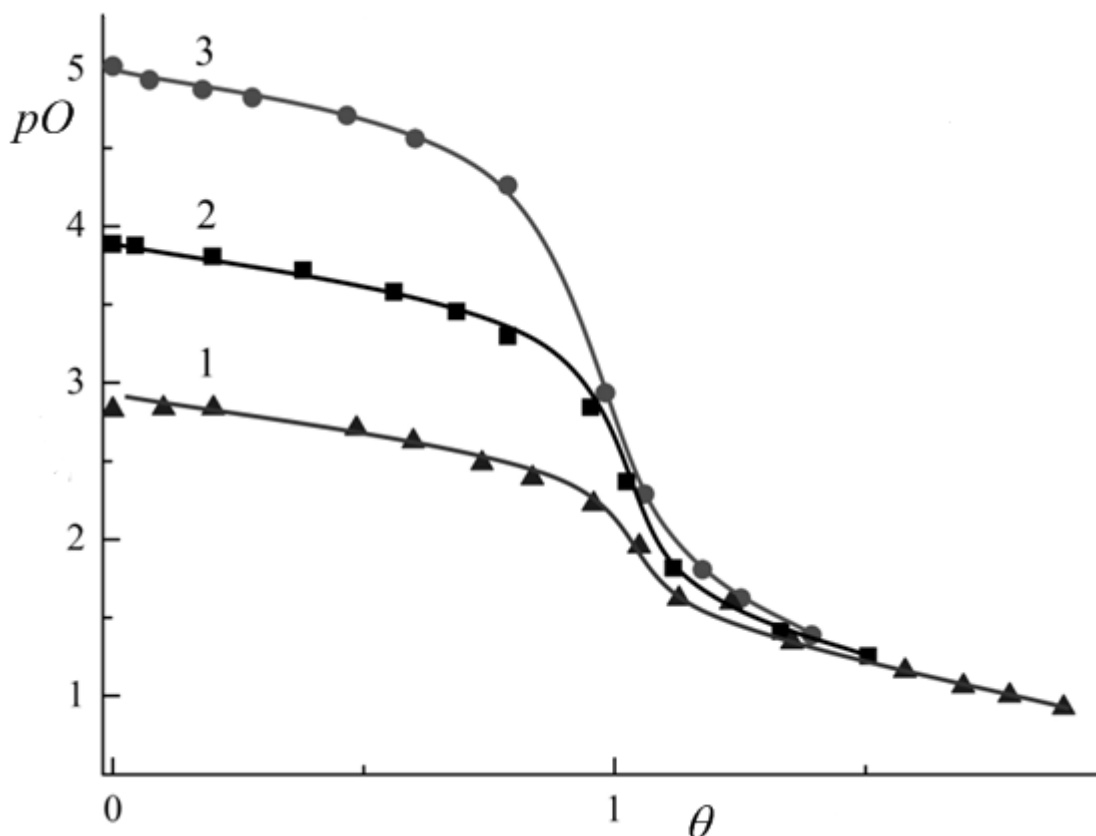


Рис. 3.9 Зависимость $pO - \theta$ при титровании катионов добавками КОН в расплаве эвтектической смеси $KBr-LiBr$ при 973 К: 1 - Mn^{2+} ($m_{Mn^{2+}}^0 = 0,044$ моль·кг⁻¹), 2 - Co^{2+} ($m_{Co^{2+}}^0 = 0,055$ моль·кг⁻¹), 3- Ni^{2+} ($m_{Ni^{2+}}^0 = 0,051$ моль·кг⁻¹).

Сравнивая начальные значения pO на кривых титрования с аналогичными значениями в других исследованных расплавах, можно сказать, что расплав эвтектической смеси $KBr-LiBr$ обладает бóльшим сродством к оксид-ионам.

Экспериментальные и расчетные данные, полученные при титровании катионов Co^{2+} добавками донора O^{2-} , представлены в табл. 3.12.

Исходя из полученных данных, величину показателя произведения

растворимости можно оценить как $5,19 \pm 0,04$. Разброс экспериментальных значений показателя произведения растворимости невелик.

Таблица 3.12

Результаты потенциометрического титрования катионов Co^{2+} ($m_{\text{Co}^{2+}}^0 = 0,055$ моль·кг⁻¹) добавками КОН (0,5 O^{2-}) в расплаве эвтектической смеси KBr-LiBr при 973 К.

W , г	$m_{\text{O}^{2-}}^0$ моль·кг ⁻¹	pO	$m_{\text{O}^{2-}}$ моль·кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s,\text{CoO}}$	pK'_{CoO}	n
0	0	3,89	0,0001				
0,0139	0,0025	3,88	0,0001	0,0023	5,15	2,53	0,04
0,0613	0,0109	3,81	0,0002	0,0108	5,16	3,19	0,20
0,1168	0,0209	3,72	0,0002	0,0207	5,18	3,50	0,38
0,1724	0,0308	3,58	0,0003	0,0305	5,19	3,67	0,55
0,2111	0,0377	3,46	0,0003	0,0373	5,21	3,78	0,68
0,2423	0,0433	3,30	0,0005	0,0428	5,21	3,84	0,78
0,2934	0,0524	2,84	0,0014	0,0510	5,22	3,93	0,92
0,3153	0,0563	2,37	0,0043	0,0520	4,88	3,60	0,94
0,3441	0,0614	1,82	0,0153	0,0462	3,86		0,94
Среднее					5,19	-	

Это является следствием как значительной буферной емкости насыщенного раствора, так и значительного сродства катионной основы расплава к оксид-ионам. Расчетные значения показателя константы диссоциации CoO монотонно возрастают по мере прибавления титранта, что указывает на насыщенность раствора оксидом кобальта при всех добавках основания.

Данные для катионов Mn^{2+} , представленные в табл. 3.13, позволяют оценить значение $pK_{s,\text{MnO}}$ в расплаве эвтектической смеси KBr-LiBr как $4,25 \pm 0,08$. Каких либо существенных отличий в ходе кривых титрования и расчетах для оксидов кобальта и марганца не наблюдается.

Полученные экспериментальные данные и проведенные по ним расчеты для катионов Ni^{2+} представлены в табл. 3.14.

На их основе, показатель произведения растворимости оксида никеля (II) может быть оценен как $6,45 \pm 0,20$. Оценить значение константы диссоциации этого оксида по данным титрования невозможно.

Таблица 3.13

Результаты потенциометрического титрования катионов Mn^{2+} ($m_{Mn^{2+}}^0 = 0,050$ моль·кг⁻¹) добавками KOH (0,5 O²⁻) в расплаве эвтектической смеси KBr-LiBr при 973 К.

$W, \text{ г}$	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s, NiO}$	pK'_{NiO}	n
0	0	2,84	0,0014				
0,0272	0,0049	2,85	0,0014	0,0034	4,19	1,72	0,07
0,0537	0,0096	2,85	0,0014	0,0082	4,23	2,15	0,17
0,1305	0,0233	2,72	0,0019	0,0214	4,27	2,60	0,43
0,1610	0,0288	2,64	0,0023	0,0265	4,28	2,70	0,53
0,1979	0,0353	2,50	0,0032	0,0322	4,26	2,77	0,65
0,2248	0,0401	2,40	0,0039	0,0362	4,28	2,84	0,73
0,2574	0,0460	2,24	0,0058	0,0402	4,26	2,87	0,81
Среднее					4,25	-	

Поскольку значения показателей произведений растворимости изученных оксидов в расплаве эвтектической смеси KBr-LiBr (в шкале молярных долей) значительно меньше, чем в расплавах KBr-NaBr и KBr-BaBr₂, можно сделать вывод о большем сродстве к оксид-ионам катионной основы смеси KBr-LiBr. В общем можно сказать, что произведения растворимости одного и того же оксида возрастают в последовательности расплавов KBr-NaBr → KBr-BaBr₂ → KBr-LiBr, в этой же последовательности происходит и усиление сродства катионной основы расплавов-растворителей к оксид-ионам. Принципиально этот ряд согласуется с аналогичной последовательностью в хлоридных расплавах.

Полученные данные по растворимости оксидов в бромидных расплавах различного катионного состава дают возможность оценить кислотные

свойства этих ионных растворителей по отношению к эталонному расплаву KCl-NaCl.

Таблица 3.14

Результаты потенциметрического титрования Ni^{2+}

($m_{Ni^{2+}}^0 = 0,051$ моль·кг⁻¹) добавками KOH (0,5 O²⁻) в расплаве эвтектической смеси KBr-LiBr при 973 К.

$w, \text{ г}$	$m_{O^{2-}}^0$ моль · кг ⁻¹	pO	$m_{O^{2-}}$ моль · кг ⁻¹	Δm	$pK'_{s, NiO}$	pK'_{NiO}	n
0	0	5,12	$7,53 \cdot 10^{-6}$				
0,0863	0,0004	5,11	$7,84 \cdot 10^{-6}$	0,0004	6,40	3,01	0,01
0,1329	0,0087	5,04	$9,22 \cdot 10^{-6}$	0,0087	6,41	4,35	0,17
0,1632	0,0141	4,97	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,0141	6,41	4,56	0,28
0,1913	0,0192	4,92	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,0191	6,42	4,70	0,38
0,2454	0,0288	4,81	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,0288	6,46	4,92	0,57
0,2843	0,0358	4,66	$2,19 \cdot 10^{-5}$	0,0357	6,48	5,03	0,70
0,3368	0,0451	4,36	$4,35 \cdot 10^{-5}$	0,0451	6,60	5,25	0,89
0,3925	0,0551	3,03	0,0009	0,0542			1,06
Среднее					6,45	-	

3.2. Шкала кислотности бромидных расплавов

Описанные выше исследования позволяют дополнить общую шкалу кислотности галогенидных расплавов, построенную на основе литературных данных [120]. Результаты данного исследования [A13] и работ других авторов, связанные с оценкой индексов оксоосновности галогенидных расплавов методом растворимости приведены в табл. 3.15. Этот параметр рассчитывается как среднее значение разностей показателей произведений растворимости одного и того же оксида металлов в исследуемом и эталонном расплавах.

Значения показателей произведений растворимости, полученные для различных катионов в одном и том же бромидном расплаве, отклоняются от

соответствующих значений в расплаве эквимолярной смеси KCl-NaCl примерно на одну и ту же величину, т.е., полученный подход к оценке сродства катионной основы расплавов к оксид-ионам методом растворимости может быть использован и в данном случае.

Таблица 3.15

Обобщенные данные по растворимости оксидов металлов состава MeO ($pK_{s,x,MeO}$) в галогенидных расплавах при 973 К (данные, полученные в настоящей работе, отмечены звездочкой *).

	KCl-NaCl (0,5:0,5) [117]	2CsBr-KBr (0,67:0,33) [60]	KCl-BaCl ₂ (0,74:0,26) [17]	KCl-LiCl (0,41:0,59) [46,47]	KBr-NaBr (0,5:0,5) [A2,A5]	KBr-BaBr ₂ (0,495:0,505) [A6]	KBr-LiBr (0,4:0,6) [A7]
MgO	11,62	12,76	9,76	8,38	-	-	-
CaO	6,72	-	-	-	6,90*	-	-
SrO	5,44	6,82	-	-	5,72*	-	-
BaO	4,66	5,16	-	-	-	-	-
MnO	9,13	10,69	7,38	-	9,76*	7,67*	6,33*
CoO	10,24	11,32	8,12	6,94	10,71*	-	7,16*
NiO	11,38	12,70	9,26	7,85	11,63*	9,41*	8,22*
PbO	7,47	8,52	-	-	7,10*	5,28*	-
pI_L	0	-1,15	1,95	3,36	-0,24*	2,02*	3,01*
ΔpI_L	0	0,34	0,19	0,15	0,34*	0,19*	0,19*

Если сравнить изменение индексов оксоосновности в последовательностях $KX-NaX \rightarrow KX-BaX_2 \rightarrow KX-LiX$, то оказывается, что интервалы между хлоридными расплавами различного состава приблизительно равны соответствующим интервалам для бромидных расплавов. Логичное пояснение этому может быть дано в терминах принципа жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [121, 122]. Взаимодействия $Na^+ \leftrightarrow X^-$, $Ba^{2+} \leftrightarrow X^-$ и $Li^+ \leftrightarrow X^-$ при замене жесткого основания Cl^- на основание промежуточной жесткости Br^- изменяются практически в одинаковой степени. По всей видимости, при высоких температурах и, следовательно, высоких кинетичес-

ких энергиях частиц в расплаве подобные различия между кислотами и основаниями различной жесткости в значительной степени сглаживаются, что и обуславливает приблизительно одинаковые кислотные свойства хлоридных и бромидных расплавов с одинаковой катионной основой.

Шкала кислотности, построенная на основании индексов оксоосновности изученных в настоящей работе бромидных расплавов и их хлоридных аналогов (литературные данные), представлена на рис. 3.10.

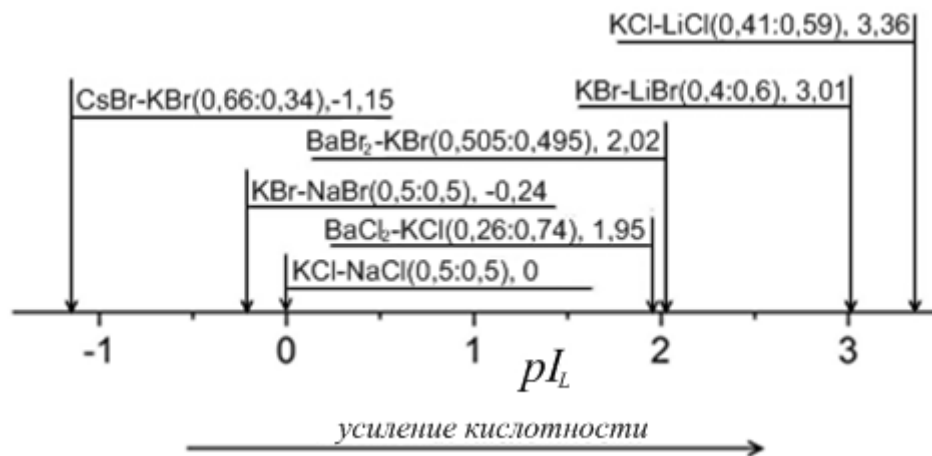


Рис. 3.10 Шкала кислотности бромидных и хлоридных расплавов.

Что касается изменений сродства катионной основы расплавов к оксидионам при замене аниона, то здесь при переходе от хлоридных расплавов к бромидным индекс оксоосновности бромидного расплава несколько уменьшается (на 0,3 ед.). Несомненно иное расположение расплавов на основе солей бария объясняется тем, что молярная доля катионов Ba^{2+} в бромидном расплаве вдвое выше, чем в хлоридном аналоге. Можно более корректно сопоставить эти значения, используя формулу, предложенную в работе [17]:

$$pI_{L_1} = pI_L + \lg \frac{x_{Me_{L_1}^{n^+}}}{x_{Me_L^{n^+}}},$$

где pI_{L_1} и pI_L - индексы оксоосновности расплавов с молярной долей наиболее кислотного катиона $x_{Me_{L_1}^{n^+}}$ и $x_{Me_L^{n^+}}$, соответственно.

Из этой формулы следует, что значение pI_L для бромидного расплава KBr-BaBr₂ с молярной долей бромида бария около 0,26 должно быть на 0,31

меньше, чем в расплаве с молярной долей BaBr_2 , равной 0,505, т.е., величина индекса оксоосновности должна быть 1,71 против 1,95 для хлоридного расплава. Из этого можно заключить, что при одинаковой концентрации наиболее кислотного катиона замена аниона в последовательности «хлорид-бромид» приводит к уменьшению сродства катионной основы расплава к оксид-ионам и в галогенидных расплавах на основе солей бария.

Таким образом, данные по растворимости оксидов в бромидных расплавах позволяют оценить значения индексов оксоосновности этих расплавов и обобщить их в виде шкалы, представленной на рис. 3.10, с учетом литературных данных по хлоридным расплавам. Как видно из шкалы, кислотные свойства бромидных расплавов близки к хлоридным с тем же катионным составом.

3.3. Выводы к разделу 3.

1. Исследования растворимости оксидов в расплаве KBr-NaBr при 973 К показали, что растворимость оксида снижается с уменьшением ионного радиуса катиона таким же образом, как и в хлоридных расплавах, содержащих катионы со слабыми кислотными свойствами. Угловой коэффициент зависимости показателя произведения растворимости от величины поляризующего действия катиона по Гольдшмидту практически совпадает со значениями для хлоридных расплавов, а сама зависимость может быть использована для оценки растворимости в бромидном расплаве неизученных оксидов на основании радиуса катиона оксида.

2. Установлено, что за исключением оксида свинца все изученные оксиды не проявляют кислотных свойств по Луксу-Флуду в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr и могут быть разделены на практически нерастворимые (NiO , CoO), малорастворимые (MnO , PbO , CaO) и умеренно растворимые (SrO).

3. Показано, что в последовательности расплавов-растворителей $\text{KBr-NaBr} \rightarrow \text{KBr-BaBr}_2 \rightarrow \text{KBr-LiBr}$ произведения растворимости оксидов в шкале

молярных долей возрастают, на основании чего сделан вывод об усилении сродства катионной основы растворителей к оксид-ионам. При этом расплав-растворитель не оказывает существенного влияния на концентрацию недиссоциированного оксида в его насыщенном растворе.

4. Установлено, что в последовательностях систем $KX-NaX \rightarrow KX-BaX_2 \rightarrow KX-LiX$ изменения индексов основности между бромидными расплавами приблизительно такие же, как и между их хлоридными аналогами. При переходе от хлоридных расплавов к бромидным значения индексов оксоосновности уменьшаются (примерно на 0,3 ед. pI_L).

РАЗДЕЛ 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ В
ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Обзор литературы, проведенный в Разделе 1, показывает, что обычно процесс карбогалогенирования в хлоридных расплавах проводится либо обработкой расплава окислительно-восстановительной парой «углерод + галоген», либо парами галогензамещенных углеводородов с высоким содержанием галогена. Поскольку в первом способе используются агрессивные и высокотоксичные галогены, а расплав загрязняется избытком углерода, то предпочтительнее использовать второй способ.

Эффективность обработки конкретного галогенидного расплава зависит от двух факторов: сродства катионной основы расплава к оксид-ионам и температуры проведения процесса очистки. Для оценки влияния этих факторов мы выбрали галогенидные расплавы с различным катионным составом. Температурный интервал исследования ограничен температурами плавления эталонных расплавов $KX-NaX$ ($X=Cl, Br$) – около 930 К - и температурой, при которой начинается интенсивное испарение ионных галогенидных расплавов, приводящее к существенному изменению состава расплава (около 1100 К). При этом для каждого расплава интервал исследуемых температур был не менее 80 К (943-1023 К), что достаточно для уверенной оценки характеристик образования активированного комплекса.

4.1. Хлоридные расплавы

Для исследования влияния кислотности хлоридных расплавов на кинетику процесса карбогалогенирования нами были выбраны расплавы $KCl-NaCl$ (эквимольная смесь), $KCl-BaCl_2$ (эвтектическая смесь 0,74:0,26) и $KCl-LiCl$ (эвтектическая смесь 0,41:0,59). В качестве галогенирующего агента был использован тетрахлорметан.

Обработку расплавов проводили в токе аргона, насыщенного парами

тетрахлорметана, термостатированного при 293 К. Парциальное давление паров CCl_4 в газовой смеси равно 11,94 кПа [77]. Известно, что пропускание тетрахлорметана через хлоридные расплавы различного состава при температурах выше 800 К ведет к разложению CCl_4 на тетрахлорэтилен и хлор, и степень его разложения при температурах, близких к таковым в наших экспериментах, не превышает 40 % [107]. Это дает возможность утверждать, что основным галогенирующим агентом в условиях проведения наших экспериментов является именно CCl_4 , поскольку он термодинамически менее устойчив, чем образующийся в процессе его пиролиза C_2Cl_4 , а значит более реакционноспособен.

Рассмотрим особенности протекания процесса карбохлорирования в исследуемых расплавах.

4.1.1. Расплав эквимольной смеси KCl-NaCl

Исследование процесса карбогалогенирования расплава эквимольной смеси KCl-NaCl проводилось в диапазоне температур 953-1023 К (табл. 4.1-4.4) [A1,A3,A12,A14].

Таблица 4.1

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эквимольной смеси KCl-NaCl при 953 К.

t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹	t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹
0	3,77	0	0,06	4	7,68	9,02	481,74
0,5	5,59	4,20	3,90	6	7,99	9,73	983,25
1	6,20	5,61	16,00	8	8,12	10,02	1316,49
1,5	6,60	6,52	39,66	13	8,30	10,44	2006,83
2	6,94	7,30	86,37	18	8,55	11,01	3539,81
2,5	7,19	7,88	154,84	23	8,63	11,19	4230,99
3	7,39	8,33	243,81	28	8,64	11,22	4370,45
3,5	7,56	8,72	359,80	-	-	-	-

Полученные зависимости pO расплава KCl-NaCl от времени обработки парами тетрахлорметана представлены на рис. 4.1. Обработка результатов

была проведена графическим интегральным методом, который состоит в построении зависимостей концентрации реагирующего вещества от времени в различных координатах $\ln c = f(t)$ и $1/c = f(t)$ [123]. В случае линейности логарифмической зависимости процесс описывается кинетическим уравнением 1 порядка, линейность же зависимости обратной концентрации от времени указывает на второй порядок реакции. Пример такой обработки приведен на рис. 4.2.

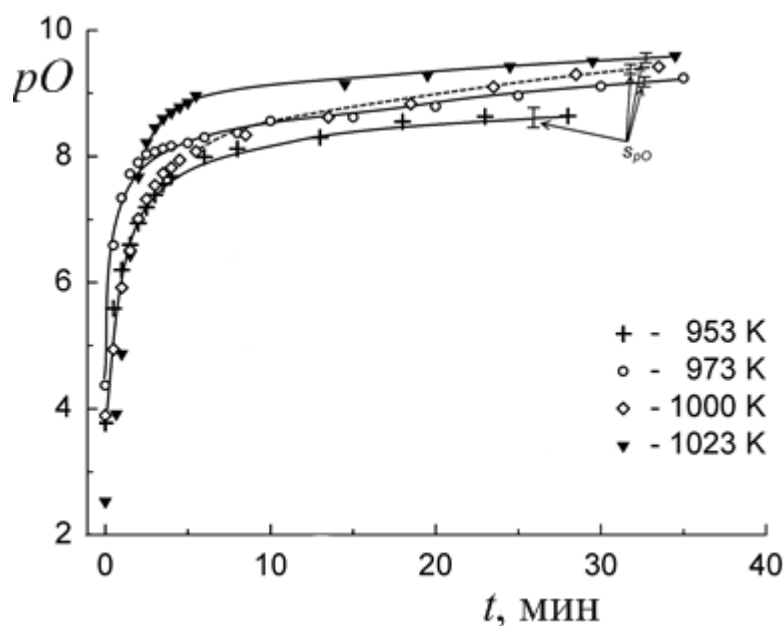


Рис. 4.1 Зависимость pO расплава эквимолярной смеси $KCl-NaCl$ от времени при проведении процесса карбохлорирования парами тетрахлорметана при различных температурах, s_{pO} – стандартное отклонение pO .

В силу наличия протяженных нелинейных участков на обоих типах зависимостей (Рис. 4.2, зависимости 1 и 2) процесс карбогалогенирования не может быть однозначно описан уравнением 1-го или 2-го порядков. Это связано с тем, что процесс карбогалогенирования является гетерогенным, включающим стадии растворения галогенирующего агента в расплаве, собственно химическую реакцию карбогалогенирования, удаления газообразных продуктов реакции из расплава и загрязнение очищаемого расплава примесями из газа-носителя и материала контейнера. Каждая из этих стадий может быть

лимитирующей, и суммарная скорость процесса очистки будет ограничиваться скоростью самой медленной стадии.

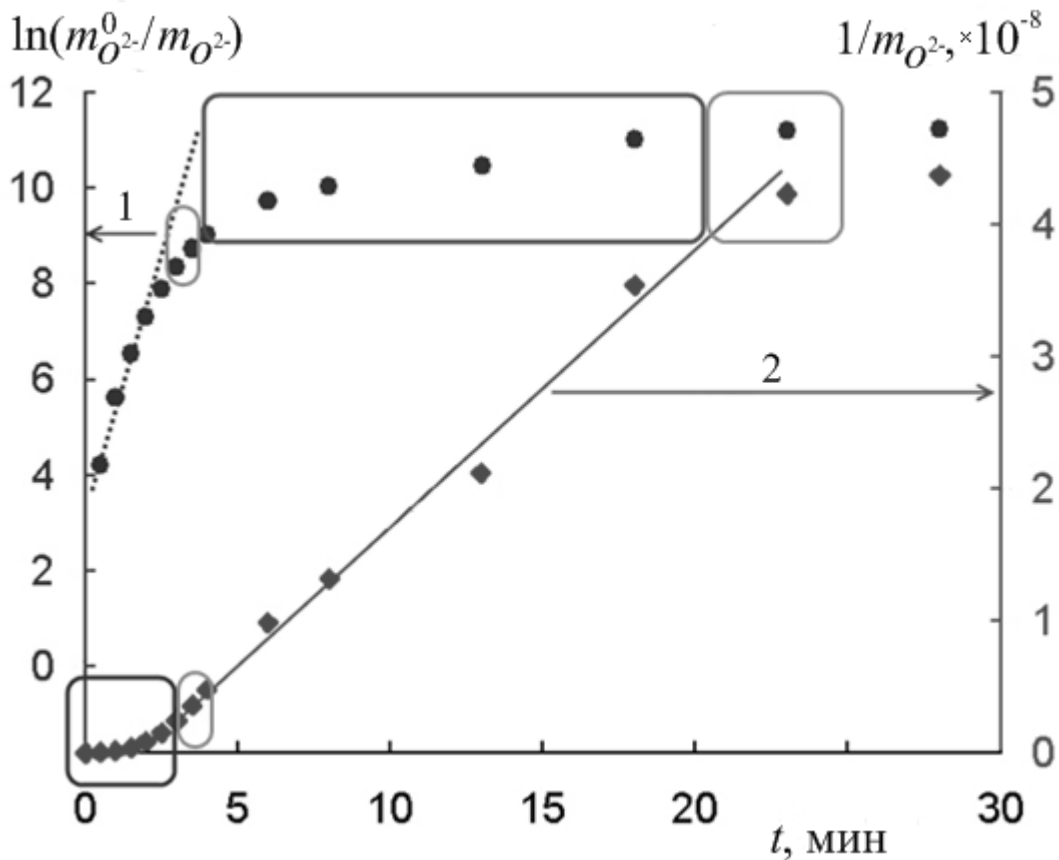


Рис. 4.2 К графическому методу определения порядка реакции. Два вида зависимости концентрации кислородсодержащих примесей в расплаве эквимолярной смеси KCl-NaCl от времени при проведении процесса карбохлорирования парами CCl_4 при 953 К: 1 – $\ln m_{O_2^0}^0 - m_{O_2^-} = f(t)$ (1 порядок); 2 – $1/m_{O_2^-} = f(t)$ (2 порядок).

Что касается загрязнения расплава, то учитывая, что реакция проводится в тигле из алунда – спеченного оксида алюминия, поэтому исследуемый расплав может загрязняться продуктами растворения Al_2O_3 в очищаемом расплаве, особенно в конце очистки, когда концентрация оксид-ионов в расплаве очень низка. Загрязнению расплава КСП способствуют и примеси воды и кислорода в газе-носителе. Это приводит к выходу зависимости pO от времени на плато, где скорости очистки и загрязнения становятся одинаковыми.

Таблица 4.2

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эквимольной смеси KCl-NaCl при 973 К.

t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹	t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹
0	4,37	0	0,02	5	8,21	8,83	162,40
0,5	6,59	5,09	3,84	6	8,30	9,04	199,07
1	7,34	6,83	21,87	8	8,37	9,19	232,83
1,5	7,72	7,71	52,58	10	8,56	9,63	361,00
2	7,90	8,11	79,01	15	8,62	9,77	415,65
2,5	8,03	8,43	108,07	20	8,79	10,17	614,88
3	8,07	8,51	116,88	25	8,96	10,56	909,60
3,5	8,12	8,61	130,42	30	9,11	10,90	1283,83
4	8,16	8,71	143,27	35	9,24	11,21	1756,13

При анализе зависимостей на рис. 4.2 видно, что логарифмическая зависимость линейна на начальном участке (до 3 мин). Это может свидетельствовать о протекании лимитирующей стадии процесса на этом участке по уравнению первого порядка.

В начале очистки, при малых временах обработки, может одновременно протекать несколько процессов: растворение галогенирующего агента в расплаве, его реакция с оксид-ионами и процесс коррозии оксидного тигля-контейнера. Поэтому уверенно определить лимитирующую стадию нельзя.

Зависимость $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ на начальном участке нелинейна, а, начиная со времен обработки 3 мин, на ней появляется линейный участок, продолжающийся вплоть до выхода на плато. К этому моменту расплав уже насыщается галогенирующим агентом и его концентрация становится практически постоянной. Концентрация оксид-ионов к началу этой стадии уменьшается на 3-3,5 порядка (рис. 4.1), поэтому химическая реакция в расплаве существенно замедляется и становится лимитирующей стадией процесса.

Таблица 4.3

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эквимолярной смеси KCl-NaCl при 1000 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	3,89	0	0,08	4,5	7,94	9,33	870,38
0,5	4,94	2,42	0,87	5,5	8,08	9,65	1201,44
1	5,92	4,67	8,31	8,5	8,34	10,25	2186,21
1,5	6,51	6,03	32,34	13,5	8,62	10,89	4165,64
2	7,01	7,18	102,27	18,5	8,83	11,37	6755,75
2,5	7,32	7,90	208,80	23,5	9,1	12,00	12579,51
3	7,54	8,40	346,51	28,5	9,3	12,46	19936,84
3,5	7,73	8,84	536,68	33,5	9,42	12,73	26281,60
4	7,82	9,05	660,25	-	-	-	-

Поскольку зависимость обратной концентрации оксид-ионов от времени линейна, процесс карбогалогенирования протекает в соответствии с кинетическим уравнением 2 порядка.

Таблица 4.4

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эквимолярной смеси KCl-NaCl при 1023 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-6}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-6}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	2,60	0	0,003	3	8,96	14,66	916,97
0,67	4,09	3,44	0,01	3,5	9,12	15,02	1315,42
1	5,11	5,79	0,13	4	9,22	15,26	1673,17
1,5	6,79	9,66	6,18	4,5	9,31	15,46	2056,31
2	8,13	12,73	133,83	5	9,39	15,64	2441,82
2,5	8,71	14,07	511,25	5,5	9,51	15,91	3214,48

Проанализируем полученные экспериментальные результаты с позиции формальной кинетики. Выражение для скорости реакции карбохлорирования расплава, содержащего оксид-ионы, тетрахлорметаном можно представить следующим образом:

$$w = k' \cdot m_{CCl_4}^{n_1} \cdot m_{O^{2-}}^{n_2}, \quad (4.1)$$

где k' - константа скорости, m_{CCl_4} и $m_{O^{2-}}$ - концентрации галогенирующего агента и оксид-ионов в расплаве, а n_1 и n_2 - порядки реакции по соответствующим реагентам, соответственно.

Концентрация оксид-ионов в расплаве зависит от соотношения скоростей процессов очистки и загрязнения (она уменьшается либо остается постоянной). Давление пара тетрахлорметана над расплавом постоянно, что еще не означает постоянства его концентрации в расплаве, поскольку растворенный CCl_4 непрерывно расходуется на реакцию с оксид-ионами. Тем не менее, можно создать условия, при которых концентрацию галогенирующего агента в расплаве можно считать постоянной и определить кинетический порядок процесса карбогалогенирования по оксид-ионам (псевдопорядок) [123]. Это становится возможным при достаточно низких концентрациях оксид-ионов в расплаве, тогда растворенный галогенирующий агент находится в большом избытке и его расход на реакцию с оксид-ионами незначителен, т.е. $m_{CCl_4}^{n_1} = const.$ В этом случае уравнение (4.1) можно представить следующим образом:

$$w = k \cdot m_{O^{2-}}^{n_2}. \quad (4.2)$$

Принимая во внимание, что высокие температуры (около 1000 К) значительно увеличивают скорость протекания различных химических реакций, можно предположить, что процесс карбохлорирования является достаточно быстрым. Поэтому начальные участки зависимостей концентрации O^{2-} от времени, когда концентрация оксид-ионов еще очень высока, соответствуют практически мгновенному расходованию растворяющегося галогенирующего агента, и фактически скорость реакции равна скорости подачи тетрахлорме-

тана. Следовательно, рассчитать кинетические параметры химической стадии процесса карбогалогенирования на этом участке невозможно.

Средний участок зависимости $1 \ m_{O^{2-}} = f(t)$ является линейным. Здесь концентрация оксид-ионов уже достаточно низка ($pO = 7 \div 9$), поэтому расход растворенного хлорирующего агента на процесс карбогалогенирования весьма мал и его концентрацию в расплаве можно считать практически постоянной. Таким образом, порядок реакции карбогалогенирования по оксид-ионам равен 2, а значение константы скорости реакции на этом участке равно угловому коэффициенту зависимости $1 \ m_{O^{2-}} = f(t)$. В дальнейшем для расчетов кинетических параметров химической реакции карбогалогенирования использовали данные только этих участков.

Кроме графического метода, порядок реакции определяли также методом подстановки, суть которого заключается в том, что по экспериментальным значениям концентраций исходных веществ определяют константу скорости. Если при этом для различных моментов времени получаются близкие значения констант скорости и отсутствует дрейф расчетного значения константы, то данная реакция протекает по такому порядку, для которого пригодно взятое уравнение. Если получаются различные по величине значения k и имеет место дрейф, то подстановку проводят в кинетические уравнения для реакций других порядков. Отсутствие близких значений констант скорости для всех рассмотренных уравнений означает, что данная реакция протекает по дробному порядку и имеет сложный характер [123].

Численные данные, необходимые для обработки, приведены в табл. 4.5, здесь t' – время, прошедшее от начала второго участка на зависимости (химическая стадия процесса).

Из полученных данных видно, что относительное стандартное отклонение константы скорости, рассчитанное по кинетическому уравнению 1 порядка, более чем в 10 раз превосходит аналогичный параметр для константы скорости реакции второго порядка, что позволяет сделать выбор в пользу последней.

Таблица 4.5

Экспериментальные данные карбохлорировании расплава эквимольной смеси KCl-NaCl при 1023 К и расчетные параметры для определения порядка и константы скорости реакции методом подстановки.

t' , мин	$m_{O^{2-}}$, моль·кг ⁻¹	k_I , мин ⁻¹	k_{II} , кг·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
0	$1,56 \cdot 10^{-9}$	—	—
5	$7,87 \cdot 10^{-10}$	0,138	$1,26 \cdot 10^8$
10	$5,21 \cdot 10^{-10}$	0,110	$1,29 \cdot 10^8$
15	$3,77 \cdot 10^{-10}$	0,095	$1,34 \cdot 10^8$
20	$3,11 \cdot 10^{-10}$	0,081	$1,29 \cdot 10^8$
25	$2,57 \cdot 10^{-10}$	0,072	$1,30 \cdot 10^8$
Среднее k		0,091	$1,30 \cdot 10^8$
s_r		0,261	0,022

Для проверки результатов, полученных интегральными методами, мы воспользовались дифференциальным методом Вант-Гоффа, который состоит в построении зависимости логарифма скорости процесса от логарифма концентрации оксид-ионов [123]. Этот метод является универсальным и позволяет определить кинетические порядки реакции даже в тех случаях, когда они являются нецелочисленными или отрицательными. Для упрощения построения зависимости была применена теорема Лагранжа о среднем [124].

Применительно к нашим результатам она может быть сформулирована следующим образом: если концентрация оксид-ионов, $c(t)$, является гладкой функцией, дифференцируемой в интервале времен t_1, t_3 , то внутри этого интервала существует точка t_2 , для которой выполняется соотношение:

$$-w c = c' t_2 = (c t_3 - c t_1) / (t_3 - t_1). \quad (4.3)$$

Поскольку экспериментальная зависимость является гладкой функцией, нами было сделано нетермодинамическое допущение, что концентрация в точке t_2 , к которой относится производная (4.3), является усредненным значением концентраций в точках t_1 и t_3 . т.е.:

$$c t_2 = (c t_3 - c t_1) / 2.$$

Зависимость $-\lg w(c)$ от $-\lg(c)$, построенная по экспериментальным данным (рис. 4.3), является наиболее весомым аргументом в пользу разделения зависимости $pO = f(t)$ на участки с различными лимитирующими стадиями (см. рис. 4.2).

Участок 1 (рис. 4.3) характеризуется угловым коэффициентом $1,28 \pm 0,06$, что свидетельствует о значимом отклонении суммарного порядка реакции от единицы при малых временах обработки. Это свидетельствует об одновременном протекании нескольких процессов, подчиняющихся разным кинетическим уравнениям. Как упоминалось выше, эти процессы таковы: растворение газообразного CCl_4 в расплаве (нулевой порядок) и собственно реакция карбогалогенирования (второй порядок). Поскольку скорости этих процессов сравнимы, величина порядка, рассчитанного по методу Вант-Гоффа, значительно отличается от целочисленного значения.

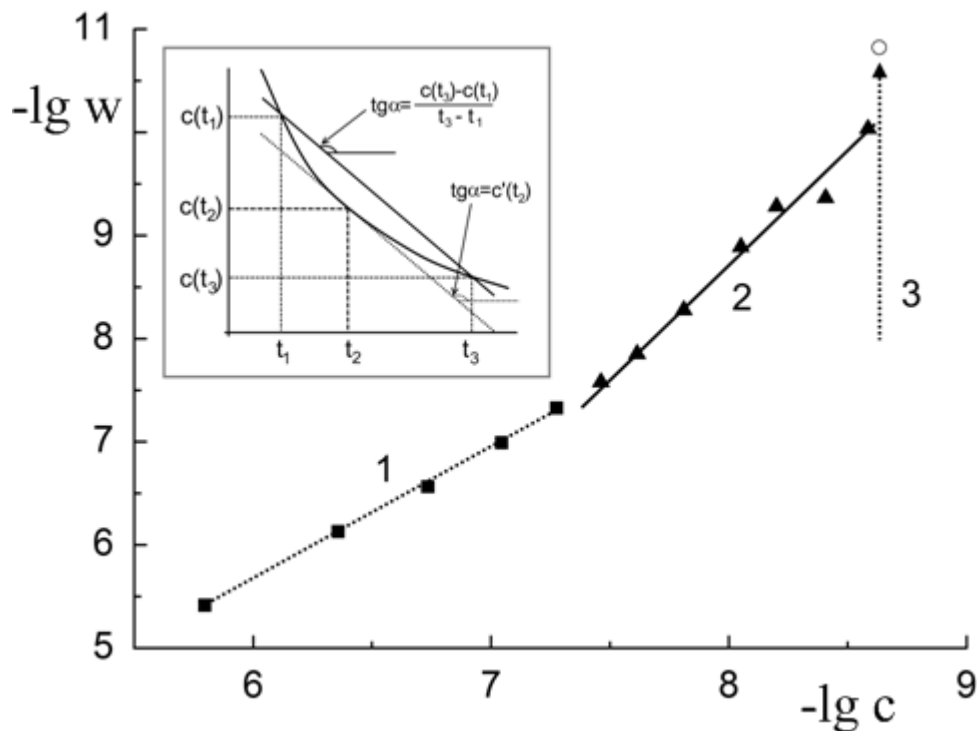


Рис. 4.3 Зависимость скорости процесса карбогалогенирования от концентрации оксид-ионов в расплаве эквимолярной смеси $KCl-NaCl$ при 973 К. На врезке показан принцип использования теоремы Лагранжа о среднем для расчетов.

На втором участке лимитирующей является химическая стадия процесса а значение углового коэффициента $2,13 \pm 0,3$ подтверждает вывод, полученный о втором порядке реакции карбогалогенирования относительно оксид-ионов (II псевдопорядок), на основании интегральных методов. Третий участок - вертикальная часть зависимости - соответствует участку плато в координатах $pO = f(t)$, здесь скорости процессов раскисления расплава и его загрязнения выравниваются.

Линейные участки зависимостей $1 m_{O^{2-}} = f(t)$, отвечающие интервалу обработки расплава эквимольной смеси KCl-NaCl, в котором гомогенная химическая реакция в расплаве является лимитирующей стадией, при разных температурах приведены на рис. 4.4.

При повышении температуры значения угловых коэффициентов этих зависимостей, равные константам скоростей реакции при соответствующих температурах (рис. 4.4), монотонно возрастают в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_A / RT}.$$

Рассчитанные константы скорости равны ($\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$): $(1,90 \pm 0,20) \cdot 10^7$ при 953 К, $(2,41 \pm 0,20) \cdot 10^7$ при 973 К, $(6,75 \pm 1,20) \cdot 10^7$ при 1000 К и $(1,30 \pm 0,02) \cdot 10^8$ при 1023 К. Эти значения позволяют рассчитать энергию активации процесса карбогалогенирования с использованием логарифмической формы уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - (-E_A / RT) \cdot T^{-1}, \quad (4.4)$$

как угловой коэффициент зависимости $\ln k - T^{-1}$. Соответствующая зависимость, построенная на основании данных проведенного политермического исследования, представлена на рис. 4.5 и может быть аппроксимирована уравнением:

$$\ln k = 43 \pm 4 - 25(\pm 4) \cdot 10^3 \cdot T^{-1},$$

из углового коэффициента которого значение энергии активации может быть оценено как $206 \pm 30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

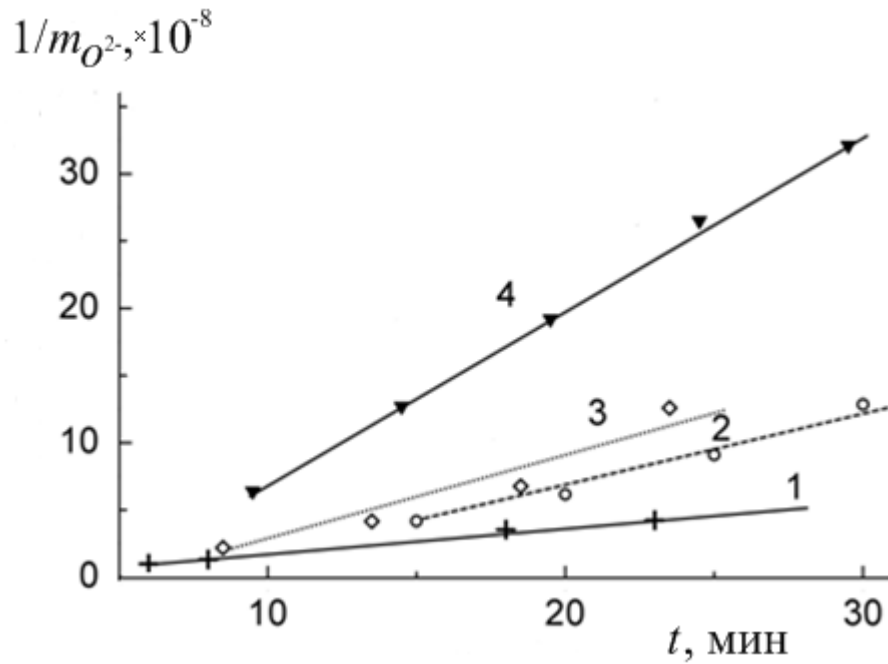


Рис. 4.4 Зависимости $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ для химической стадии процесса карбохлорирования расплава эквимольной смеси KCl-NaCl при: 953 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

Используя полученное значение энергии активации, были рассчитаны также термодинамические параметры образования активированного комплекса – энтальпия и энтропия.

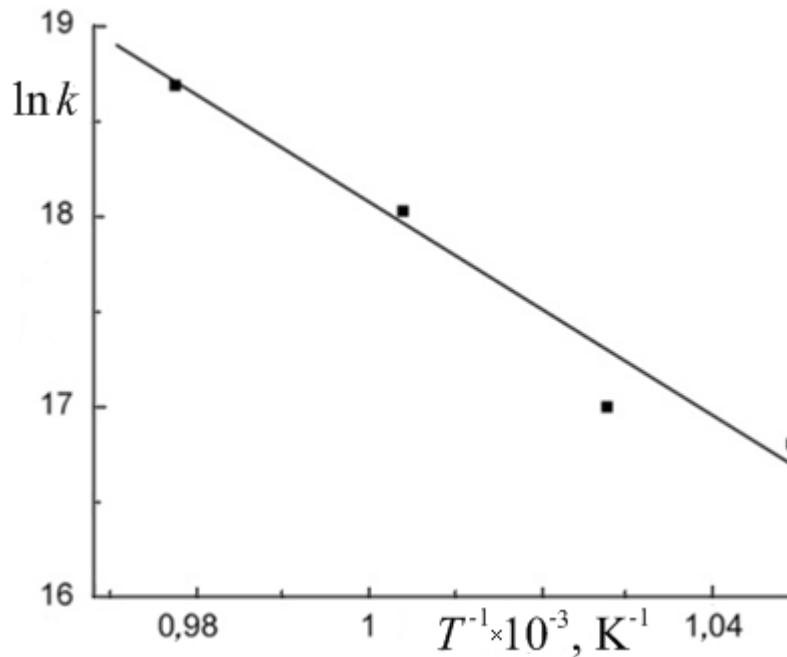


Рис. 4.5 Зависимость константы скорости процесса карбогалогенирования расплава эквимольной смеси KCl-NaCl от обратной температуры.

Для процессов, протекающих в жидкой фазе, изменение энтальпии при образовании активированного комплекса рассчитывается по уравнению [125]:

$$\Delta H^\# = E_a - RT. \quad (4.5)$$

Расчет дает значение изменение энтальпии около 198 ± 30 кДж·моль⁻¹; это значение практически не изменяется с температурой, т.к. $E_a \gg RT$, а RT в изучаемом интервале температур (от 953 К до 1023 К) изменяется на 0,67 кДж·моль⁻¹. Таким образом, образование активированного комплекса в процессе карбохлорирования расплава эквимолярной смеси KCl-NaCl тетрахлорметаном является эндотермическим процессом.

Значение энтропии образования активированного комплекса для реакций в жидкой фазе рассчитывается по уравнению:

$$\Delta S^\# = R \cdot \ln \frac{k N_A h}{RT} + \frac{E_a - RT}{RT}. \quad (4.6)$$

где N_A – Число Авогадро, h - постоянная Планка. Для исследованного процесса в интервале температур 943-1023 К это значение изменяется в пределах 90-95(±28) Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

При проведении экспериментов были определены пределы очистки исследуемого расплава методом карбогалогенирования, которые находятся в диапазоне 8,7-9,4 *pO* (рис. 4.1). Они зависят в основном от скорости загрязнения расплава (материал реакционного контейнера и чистота газа-носителя). Это означает, что при использовании других контейнеров (кварц, оксид циркония) и газа-носителя другой степени чистоты, пределы очистки могут в некоторой степени меняться. Повышение температуры обработки на 80 К приводит к увеличению эффективности очистки исследуемого хлоридного расплава примерно в 5 раз. Из этого можно сделать вывод, что при обработке хлоридных расплавов тетрахлорметаном увеличение температуры обработки позволяет существенно сократить ее время.

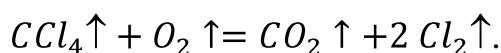
Для определения основного источника загрязнения рассмотрим данные, полученные при 953 К. Предельная концентрация оксид-ионов равна $m = 2,9 \cdot 10^{-9}$ моль·кг⁻¹ (*pO* = 8,64). Скорость очистки (w_{pur}) равна:

$$w_{pur} = k \cdot m^2 = 1,9 \cdot 10^7 \cdot 2,9 \cdot 10^{-9}^2 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Скорость подачи источника кислорода в расплав, принимая во внимание условия $V=0,150 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$, $N=10^{-5}$, $T=293 \text{ К}$, равна:

$$w_{O_2} = \frac{0,150 \cdot 273 \cdot 10^{-5}}{22,4 \cdot 293} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Таким образом, загрязнение расплава может быть отнесено только к действию примесей кислорода в инертном газе, при этом только малая часть этой примеси может непосредственно реагировать с хлоридным расплавом, поскольку протекает термодинамически выгодная реакция окисления CCl_4 :



Термодинамические расчеты энергии Гиббса этой реакции показывают достаточно большие отрицательные значения, и они увеличиваются с $-393 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ до $-447 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при росте температуры от 700 до 1100 К.

Увеличение значения предела очистки по O^2 с возрастанием температуры объясняется увеличением константы скорости процесса карбогалогенирования, с учетом того, что скорость подачи кислорода в систему остается постоянной.

Загрязнение расплава продуктами коррозии конструкционных материалов (Al_2O_3) в диапазоне pO 8,5-9,5 не происходит в заметной степени, так как алунд достаточно стоек даже под действием более сильных кислот Лукса-Флуда (WO_3 , MoO_3) [126].

В работе [127] установлено, что кислородный электрод с мембраной на основе оксида циркония не работает при значениях pO выше 13 из-за коррозии оксидной мембраны. Между тем, расчетный предел очистки расплава $KCl-NaCl$ методом карбогалогенирования оценивается как 18. Очевидно, что при условии использования оксидных конструкционных материалов и коммерческих газов-носителей для очистки галогенидных расплавов от кислородсодержащих примесей, остаточные концентрации оксид-ионов в расплаве после очистки будут значительно больше, чем теоретически предсказанные.

4.1.2. Расплав эвтектической смеси $KCl-BaCl_2$

Расплав эвтектической смеси $KCl-BaCl_2$ состава 0,74:0,26 характеризуется более сильным сродством катионной основы к оксид-ионам, чем расплав эквимольной смеси $KCl-NaCl$, его индекс оксоосновности, определенный методом растворимости, составляет 1,95 [17, 43, 128]. Исследование процессов очистки расплавов на основе хлоридов щелочноземельных металлов имеет не только значительный научный, но и практический интерес, поскольку они используются для получения различных продуктов и материалов, например, служат ростовыми средами для выращивания сцинтилляторов, активированных европием. Наличие КСП приводит к связыванию активатора (Eu^{2+}) и осаждению его в виде EuO [129, 130], что вызывает ухудшение функциональных свойств получаемых из таких расплавов сцинтилляторов.

Исследование процесса карбохлорирования в расплаве эвтектической смеси $KCl-BaCl_2$ проводилось при четырех температурах [А8]. Полученные зависимости представлены на рис. 4.6, а экспериментальные данные - в табл. 4.6 (943 К), табл. 4.7 (973 К), табл. 4.8 (1000 К) и табл. 4.9 (1023 К).

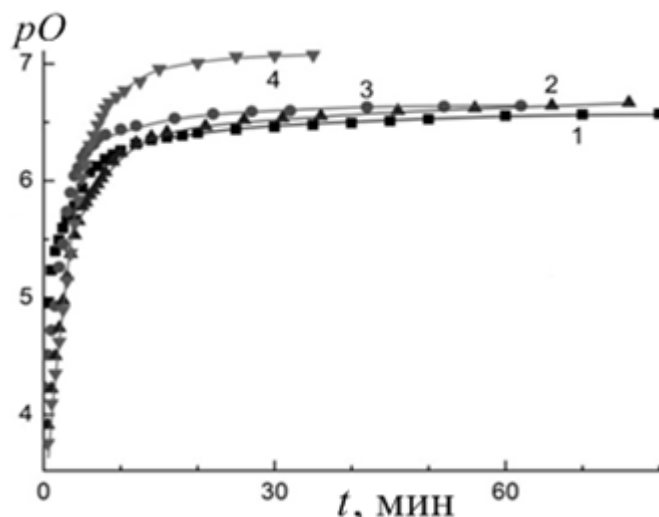


Рис. 4.6 Зависимость pO расплава эвтектической смеси $KCl-BaCl_2$ (0,495:0,505) от времени при проведении процесса карбохлорирования расплава тетрахлорметаном при 943 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

Как и в случае расплава $KCl-NaCl$, зависимость $pO-t$ состоит из двух частей – участка, на котором наблюдается возрастание pO , и плато, возника-

ющего вследствие выравнивания скоростей процессов очистки и загрязнения расплава. Повышение температуры в пределах 943-1023 К приводит к снижению остаточной концентрации КСП (в расчете на оксид-ион), соответствующие пределы очистки изменяются от $3 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ моль·кг⁻¹.

Таблица 4.6

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KCl-BaCl₂ при 943 К.

<i>t</i> , МИН	<i>pO</i>	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	<i>t</i> , МИН	<i>pO</i>	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	3,22	0	0,02	12	6,75	8,12	56,56
0,5	5,24	4,65	1,75	14	6,79	8,21	61,64
1	5,56	5,37	3,60	16	6,81	8,26	65,29
1,5	5,74	5,78	5,45	18	6,83	8,31	68,16
2	5,84	6,02	6,96	20	6,86	8,37	72,19
2,5	5,95	6,29	9,01	25	6,89	8,44	77,56
3	6,05	6,50	11,17	30	6,91	8,49	82,14
3,5	6,07	6,56	11,83	35	6,93	8,54	85,75
4	6,17	6,77	14,68	40	6,95	8,58	89,52
5	6,33	7,16	21,62	45	6,97	8,62	93,46
6	6,48	7,50	30,51	50	6,99	8,67	97,57
7	6,54	7,63	34,72	60	7,02	8,74	104,83
8	6,61	7,79	40,66	70	7,03	8,77	107,89
9	6,65	7,83	44,95	80	7,04	8,78	109,44
10	6,69	7,98	49,00	90	7,04	8,80	111,03

При сравнении полученных результатов в расплавах KCl-BaCl₂ и KCl-NaCl видно, что остаточная концентрация оксид-ионов в первом расплаве соответствует интервалу $pO=6,7 \div 7$, что на 2-2,5 ед. pO ниже, чем в расплаве эквимолярной смеси KCl-NaCl ($pO=8,7 \div 9,4$). Это может быть объяснено более сильными кислотными свойствами катиона Ba²⁺ по сравнению с Na⁺ [17, 43].

Таблица 4.7

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KCl-BaCl₂ при 973 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	2,94	0	0,01	8	6,18	7,46	15,03
0,5	3,49	1,26	0,03	8,5	6,23	7,57	16,78
1	3,63	1,59	0,04	9	6,27	7,68	18,74
1,5	3,77	1,93	0,06	9,5	6,29	7,73	19,68
2	3,91	2,23	0,08	10	6,34	7,84	21,98
2,5	4,03	2,51	0,11	11	6,37	7,91	23,66
3	4,22	2,96	0,17	13	6,42	8,01	26,10
3,5	4,50	3,59	0,32	15	6,45	8,08	28,09
4	4,71	4,07	0,51	20	6,51	8,23	32,55
4,5	4,91	4,55	0,82	25	6,55	8,32	35,47
5	5,24	5,31	1,76	30	6,57	8,37	37,25
5,5	5,44	5,77	2,77	35	6,58	8,38	37,71
6	5,72	6,40	5,23	45	6,61	8,45	40,59
6,5	5,88	6,77	7,56	55	6,61	8,46	41,09
7	6,02	7,10	10,53	65	6,62	8,48	41,60
7,5	6,09	7,26	12,35	-	-	-	-

Полученные зависимости так же, как и в случае расплава KCl-NaCl, не могут быть описаны только одним кинетическим уравнением (первого или второго порядка).

Зависимости $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ для процесса карбохлорирования расплава эвтектической смеси KCl-BaCl₂ (рис. 4.6) схожи с аналогичными зависимостями, полученными для расплава KCl-NaCl (рис. 4.1), а их линейные участки, на которых лимитирующей стадией является химическая реакция в расплаве, представлены на рис. 4.7.

Таблица 4.8

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KCl-BaCl₂ при 1000 К.

<i>t</i> , МИН	<i>pO</i>	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	<i>t</i> , МИН	<i>pO</i>	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	3,55	0,00	0,04	7,5	6,02	5,68	10,47
0,5	3,95	0,91	0,09	8	6,07	5,80	11,77
1	4,25	1,61	0,18	9	6,16	6,01	14,47
1,5	4,52	2,24	0,33	10	6,23	6,18	17,13
2	4,76	2,78	0,58	12	6,32	6,37	20,80
2,5	4,99	3,31	0,98	14	6,37	6,49	23,37
3	5,19	3,78	1,56	16	6,41	6,58	25,58
3,5	5,38	4,22	2,42	21	6,46	6,69	28,74
4	5,54	4,58	3,48	26	6,51	6,81	32,30
4,5	5,66	4,85	4,57	31	6,53	6,85	33,57
5	5,78	5,14	6,08	36	6,54	6,89	34,90
5,5	5,82	5,22	6,57	46	6,59	6,99	38,71
6	5,88	5,36	7,58	56	6,61	7,04	40,77
6,5	5,92	5,45	8,30	66	6,63	7,09	42,94
7	5,97	5,57	9,32	76	6,66	7,15	45,22

Угловые коэффициенты этих линейных участков, равные значениям констант скорости процесса карбохлорирования, таковы (КГ·МОЛЬ⁻¹·МИН⁻¹): (6,13±0,5)·10⁴ при 943 К, (1,09±0,12)·10⁵ при 973 К, (2,69±0,1)·10⁵ при 1000 К и (6,64±0,2)·10⁵ при 1023 К. Из этих данных видно, что при повышении температуры расплава на 80 К скорость процесса карбогалогенирования возрастает на порядок. Это означает, что повышение температуры данного расплава приводит к существенному сокращению времени его обработки. В то же время температура обработки не приводит к существенному снижению остаточной концентрации кислородсодержащих примесей в расплаве.

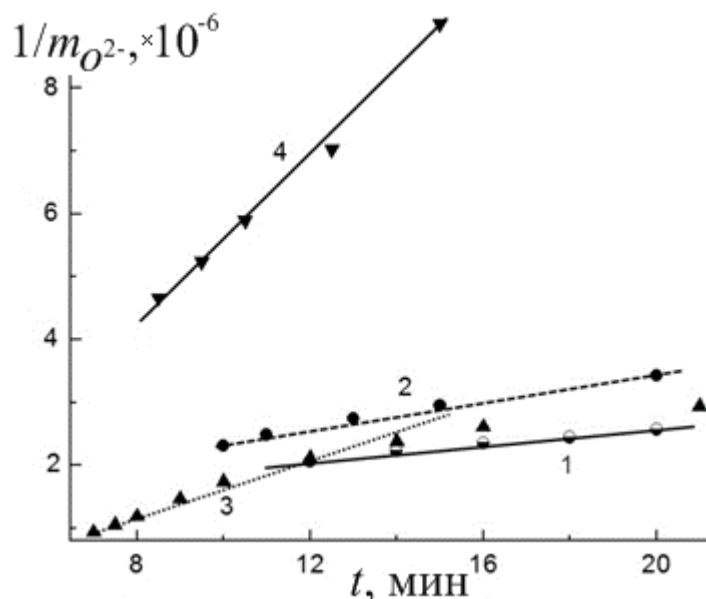


Рис. 4.7 Зависимости $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ для процесса карбохлорирования расплава эвтектической смеси $KCl-BaCl_2$ (0,495:0,505) при: 943 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

Сравнение полученных констант скорости с аналогичными значениями для расплава $KCl-NaCl$ показывает, что они отличаются примерно на 2,5 ед., что близко к разности индексов оксоосновности сравниваемых расплавов.

Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры, полученная на основании этих данных, практически линейна и может быть аппроксимирована следующим уравнением:

$$\ln k = 41 \pm 7 - 28600(\pm 3800) \cdot T^{-1},$$

что позволяет оценить значение энергии активации процесса карбохлорирования расплава $KCl-BaCl_2$ как 238 ± 30 кДж·моль⁻¹. При сравнении с полученным ранее значением для расплава $KCl-NaCl$ (206 ± 30) можно сделать предварительный вывод, что энергия активации процесса карбогалогенирования с использованием в качестве галогенирующего агента тетрахлорметана практически не зависит от катионного состава исследуемого расплава.

Используя полученное значение энергии активации, были рассчитаны термодинамические параметры образования активированного комплекса – $\Delta H^\#$ и $\Delta S^\#$, равные 230 ± 30 кДж·моль⁻¹ и 81 ± 22 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, соответственно.

Таблица 4.9

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KCl-BaCl₂ при 1023 К.

<i>t</i> , мин	<i>pO</i>	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹	<i>t</i> , мин	<i>pO</i>	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹
0	3,27	0	0,02	6,5	6,41	7,22	25,49
0,5	3,77	1,15	0,06	7	6,50	7,43	31,32
1	4,11	1,93	0,13	7,5	6,57	7,59	36,81
1,5	4,36	2,51	0,23	8	6,64	7,75	43,28
2	4,64	3,15	0,43	8,5	6,69	7,87	48,68
2,5	4,91	3,78	0,82	9,5	6,74	7,98	54,76
3	5,16	4,35	1,45	10,5	6,79	8,10	61,59
3,5	5,40	4,90	2,50	12,5	6,87	8,28	73,48
4	5,65	5,47	4,43	15	6,97	8,53	94,34
4,5	5,86	5,96	7,20	20	7,03	8,65	106,12
5	6,04	6,38	11,02	25	7,08	8,78	121,13
5,5	6,16	6,65	14,37	30	7,09	8,79	122,93
6	6,32	7,03	21,05	35	7,10	8,81	124,75

4.1.3. Расплав эвтектической смеси KCl-LiCl

Расплавы на основе хлорида лития известны как наиболее перспективные электролиты для высокотемпературных химических источников тока. Поскольку в таких источниках тока используются растворы хлоридов переходных металлов, загрязнение расплава КСП нежелательно.

Катионная основа расплава эвтектической смеси KCl-LiCl обладает более выраженным сродством к оксид-ионам, чем BaCl₂-содержащие расплавы – его индекс оксоосновности pI_L составляет 3,36 [46]. Поэтому можно предположить, что скорость очистки расплава от кислородсодержащих примесей будет ниже, чем в ранее рассмотренных хлоридных расплавах.

Полученные зависимости $pO = f(t)$ для процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KCl-LiCl при температурах 923 К (табл. 4.10), 973 К (табл. 4.11), 1000 К (табл. 4.12) и 1023 К (табл. 4.13) представлены на рис. 4.8. Экспериментальные данные показывают, что при продолжительности обработки более 30 мин концентрация оксид-ионов снижается от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ моль·кг⁻¹. Повышение температуры приводит к небольшому увеличению степени очистки расплава от кислородсодержащих примесей. Сравнивая пределы очистки исследуемого расплава с результатами, полученными для расплава эквимольной смеси KCl-NaCl, можно сказать, что для исследуемого расплава предельные остаточные концентрации оксид-ионов на 3-4 порядка выше, что хорошо согласуется с данными по индексам оксоосновности соответствующих расплавов (0 и 3,36 для расплавов эквимольной смеси KCl-NaCl и эвтектики KCl-LiCl, соответственно [46]).

Таблица 4.10

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KCl-LiCl при 923 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-4}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-4}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	3,41	0	0,26	5,5	4,64	2,84	4,39
0,5	3,75	0,79	0,57	6	4,67	2,90	4,68
1	3,96	1,26	0,91	7	4,71	3,00	5,14
1,5	4,11	1,61	1,28	8	4,75	3,08	5,57
2	4,20	1,83	1,60	10	4,81	3,22	6,41
2,5	4,29	2,02	1,93	12	4,84	3,30	6,94
3	4,37	2,21	2,34	17	4,93	3,50	8,52
3,5	4,44	2,37	2,74	22	4,96	3,58	9,22
4	4,49	2,49	3,10	27	5,01	3,68	10,14
4,5	4,55	2,62	3,52	32	5,02	3,71	10,46
5	4,63	2,81	4,26	37	5,04	3,75	10,97

Таблица 4.11

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KCl-LiCl при 973 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-4}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-4}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	2,16	0	0,01	5,5	4,81	6,11	6,50
0,5	3,13	2,23	0,13	6,5	4,84	6,17	6,92
1	4,15	4,57	1,40	7,5	4,85	6,20	7,13
1,5	4,37	5,08	2,33	9,5	4,90	6,31	7,94
2	4,58	5,57	3,80	11,5	4,94	6,40	8,71
2,5	4,65	5,73	4,43	16,5	5,06	6,68	11,48
3	4,73	5,93	5,41	21,5	5,18	6,95	15,13
3,5	4,75	5,96	5,58	26,5	5,27	7,17	18,76
4,5	4,78	6,03	6,02	31,5	5,30	7,23	19,94

Таблица 4.12

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KCl-LiCl при 1000 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-4}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-4}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	2,06	0	0,01	5,5	4,40	5,38	2,48
0,5	3,25	2,73	0,18	6,5	4,41	5,40	2,55
1	3,42	3,13	0,26	8,5	4,43	5,46	2,70
1,5	3,62	3,58	0,41	13,5	4,74	6,18	5,53
2	3,89	4,21	0,77	18,5	5,01	6,80	10,28
2,5	4,11	4,73	1,30	23,5	5,24	7,32	17,35
3	4,28	5,10	1,88	28,5	5,33	7,53	21,34
3,5	4,35	5,28	2,25	33,5	5,43	7,75	26,60
4	4,37	5,32	2,35	38,5	5,45	7,80	28,11
4,5	4,38	5,35	2,42	-	-	-	-

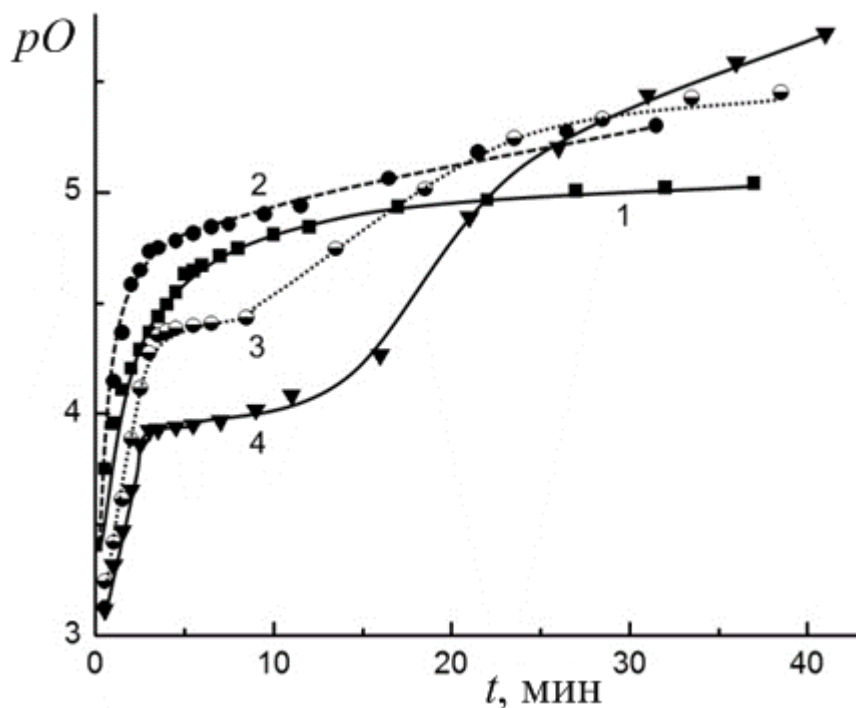


Рис. 4.8 Зависимость pO от времени для процесса карбохлорирования расплава эвтектической смеси $KCl-LiCl$ продуктами пиролиза CCl_4 при: 923 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

Зависимости $pO = f(t)$ для процесса карбогалогенирования расплава $KCl-LiCl$ при 1000 и 1023 К (рис. 4.8, зависимости 3 и 4) заметно отличаются от аналогичных зависимостей для других изученных хлоридных расплавов. Отличие по форме может быть объяснено одновременным протеканием двух процессов: растворения газообразных продуктов пиролиза тетрахлорметана в расплаве и собственно химической реакцией взаимодействия CCl_4 с оксид-ионами O^{2-} . При относительно низких температурах (923 и 973 К) начальные участки зависимостей (0-3 мин) лимитирующей является стадия насыщения расплава $KCl-LiCl$ галогенирующим агентом.

Как правило, процессы растворения без участия реагента в каких-либо химических реакциях описываются кинетическим уравнением первого порядка (уравнение Щукарева-Нернста). Условия, при которых наблюдается подобная зависимость: скорость подачи галогенирующего агента около 10^{-3} моль·мин $^{-1}$, масса расплава 50 г, концентрация оксид-ионов в расплаве около $5 \cdot 10^{-5}$ моль·кг $^{-1}$. Очевидно, что в таких условиях на наблюдаемом участке

скорость суммарного процесса карбогалогенирования лимитируется скоростью растворения тетрахлорметана и продуктов его пиролиза в расплаве.

Принимая во внимание, что в расплаве эвтектической смеси KCl-LiCl оксид-ионы связываются главным образом ионами Li^+ , как наиболее кислотными катионами расплава, процесс очистки существенно замедляется по сравнению с расплавом KCl-NaCl. Это дает возможность наблюдать собственно процесс титрования оксид-ионов газообразным хлорирующим агентом при температурах 1000 и 1023 К (рис. 4.8, зависимости 3 и 4). Подобное поведение расплавленных хлоридных систем с высокими индексами оксоосновности обсуждалось в работах [131, 132], где расплавы KCl-LiCl и CaCl_2 -KCl, содержащие взвесь редкоземельных оксидов и оксохлоридов, обрабатывались в токе хлороводорода.

Количественное титрование оксид-ионов завершается после пропускания хлорирующего агента в течение 10-15 мин и приводит к снижению равновесной концентрации оксид-ионов до 10^{-5} моль·кг⁻¹. В этих условиях концентрация CCl_4 и продуктов его пиролиза при низких концентрациях оксид-ионов в исследуемом расплаве значительно превышает концентрацию оксид-ионов ($m_{\text{CCl}_4} \gg m_{\text{O}^{2-}}$) и ее можно считать постоянной. В таких условиях определение кинетических параметров с использованием уравнения 4.2 достаточно обоснованно и дает возможность определить псевдо-порядок химической стадии процесса очистки по оксид-ионам.

Порядок реакции определялся графическими методами, как и для расплавов KCl-NaCl и KCl-BaCl₂. Поскольку экспериментальные зависимости более сложны, чем для Na⁺- и Ba²⁺-содержащих хлоридных расплавов, на них возможно выделить стадию насыщения расплава галогенирующим агентом (0-3 мин) были построены зависимости $\ln m_{\text{O}^{2-}}^0 - m_{\text{O}^{2-}} = f(t)$ именно для этих участков (рис. 4.9). Эти зависимости линейны, что указывает на первый порядок лимитирующей стадии - процесса растворения тетрахлорметана и продуктов его пиролиза в расплаве.

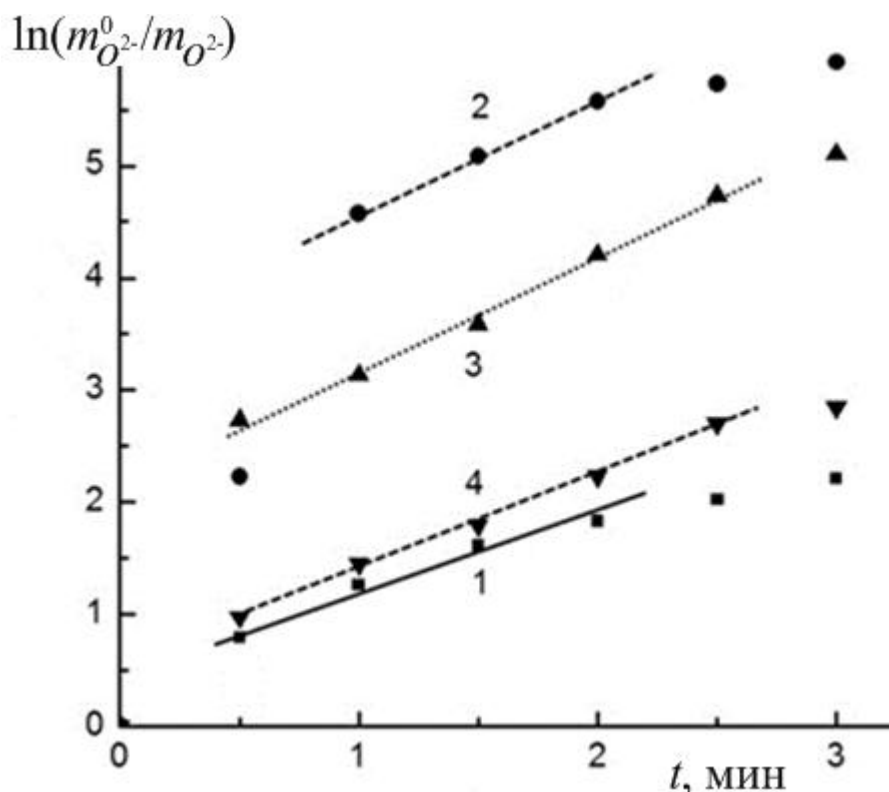


Рис. 4.9 Зависимости $\ln m_{O^{2-}}^0/m_{O^{2-}}$ от времени для процесса карбохлорирования расплава эвтектической смеси KCl-LiCl продуктами пиролиза CCl_4 при: 923 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

Угловые коэффициенты всех зависимостей находятся в пределах $8 \div 10 \text{ мин}^{-1}$ и они практически не зависят от температуры, что позволяет сделать вывод о протекании гетерогенного процесса карбогалогенирования в диффузионной области.

В интервале обработки 3-15 мин происходит оттитрование оксидионов галогенирующим агентом и каких-либо количественных данных о ходе процесса карбогалогенирования отсюда извлечь невозможно.

После 15-минутной обработки становится справедливым условие $m_{CCl_4} \gg m_{O^{2-}}$ и лимитирующей становится химическая стадия процесса. Значения констант скорости химической реакции (угловые коэффициенты зависимостей на рис. 4.10) последовательно возрастают с увеличением температуры. Линейность этих зависимостей подтверждает псевдо-второй порядок процесса карбогалогенирования в данном временном интервале, что го-

ворит о втором порядке химической стадии процесса карбохлорирования расплава эвтектической смеси KCl-LiCl по оксид-ионам.

Таблица 4.13

Экспериментальные данные исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KCl-LiCl при 1023 К.

t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-4}$ кг·моль ⁻¹	t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-4}$ кг·моль ⁻¹
0	2,69	0	0,05	7	3,97	2,94	0,93
0,5	3,12	0,98	0,13	9	4,02	3,06	1,05
1	3,32	1,45	0,21	11	4,08	3,21	1,21
1,5	3,47	1,80	0,30	16	4,27	3,63	1,85
2	3,66	2,23	0,46	21	4,89	5,06	7,76
2,5	3,86	2,70	0,73	26	5,20	5,77	15,80
3	3,93	2,84	0,84	31	5,44	6,33	27,52
3,5	3,93	2,86	0,85	36	5,59	6,67	38,56
4,5	3,94	2,88	0,88	41	5,72	6,97	52,13
5,5	3,95	2,91	0,90	-	-	-	-

Константы скорости процесса карбохлорирования расплава эвтектической смеси KCl-LiCl равны (кг·моль⁻¹·мин⁻¹): $(2,19 \pm 0,20) \cdot 10^3$ при 923 К, $(6,76 \pm 0,90) \cdot 10^3$ при 973 К, $(9,95 \pm 1,50) \cdot 10^3$ при 1000 К и $(2,23 \pm 0,30) \cdot 10^4$ при 1023 К. По сравнению с аналогичными данными для расплава KCl-NaCl полученные значения k ниже на 4 порядка для всех исследованных температур.

Зависимость $\ln k$ от обратной температуры описывается уравнением:

$$\ln k = (31 \pm 2) - (28,6 \pm 3,8) \cdot 10^3 \cdot T^{-1},$$

и угловой коэффициент этой зависимости (28600) дает возможность оценить энергию активации как 177 ± 30 кДж·моль⁻¹. Рассчитанные термодинамические характеристики образования активированного комплекса равны $\Delta H^\ddagger \approx 169 \pm 30$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S^\ddagger \approx (-9,7 \div -6,8(\pm 3,0))$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. В отличие от рассмотренных ранее хлоридных расплавов, в случае расплава эвтектической смеси KCl-LiCl образование активированного комплекса сопровождается

ся небольшим уменьшением энтропии, а значит, некоторым упорядочением системы при образовании активированного комплекса.

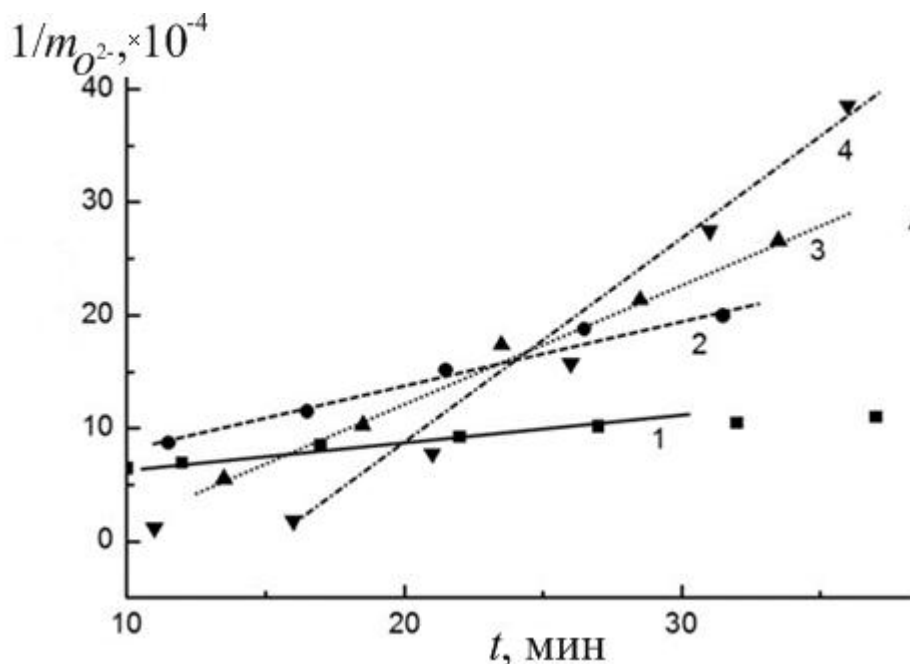


Рис. 4.10 Зависимости $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ для процесса карбохлорирования расплава эвтектической смеси KCl-LiCl продуктами пиролиза CCl_4 при 923 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

4.2. Бромидные расплавы

Бромидные расплавы находят практическое применение, главным образом, для выращивания оптических (KBr, CsBr) и сцинтилляционных ($LaBr_3:Ce^{3+}$, $CsBa_2Br_5:Eu^{2+}$, $BaBrI:Eu^{2+}$, $CsCaBr_3:Eu^{2+}$) монокристаллов [133-136]. К оптическим монокристаллам предъявляются жесткие требования по концентрации кислородсодержащих примесей, наличие которых приводит к снижению функциональных характеристик сцинтилляторов. Перспективы совершенствования галогенидных монокристаллов связаны, в первую очередь, с тщательной очисткой ростового сырья.

Нами было проведено политермическое исследование процесса карбогалогенирования бромидных расплавов с различным катионным составом: KBr-NaBr (эквимольярная смесь, 0,5:0,5), $BaBr_2$ -KBr (эвтектическая смесь, 0,51:0,49), KBr-LiBr (эвтектическая смесь, 0,4:0,6) [A4, A9-A11, A20].

В отличие от тетрахлорметана, тетрабромметан CBr_4 при комнатной температуре обладает очень низким давлением насыщенного пара. Зависимость давления насыщенного пара от температуры:

$$\lg p = 13,31 - 3398,96 \cdot T^{-1}, \quad [137]$$

позволяет оценить его давление при 293 К как 50 Па, что в 24 раза ниже, чем у CCl_4 или Br_2 , (см. стр. 42). Очевидно, что скорость подачи галогенирующего агента в расплав в условиях эксперимента (скорость подачи газа-носителя порядка $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) будет чрезвычайно низкой. Поэтому в качестве галогенирующего агента необходимо использовать более летучий галогенирующий агент, например бром, термостатированный при 273 К. Давление пара брома можно оценить по формуле [74]:

$$\lg p = 10,76568 - 2047,75 \cdot T^{-1} - 0,0061 \cdot T + 0,9589 \cdot \lg T,$$

что дает значение давления 8,6 кПа при 273 К. Скорость подачи брома в таком случае превосходит таковую для CBr_4 почти в 90 раз, с учетом того, что тетрабромметан содержит 4 атома брома вместо 2 атомов галогена в молекуле Br_2 .

Поскольку процесс карбогалогенирования требует наличия в реакционной смеси углерода, при пропускании брома в расплав необходимо добавлять сажу или графит.

4.2.1. Расплав эквимольной смеси KBr-NaBr

Исследование процесса карбобромирования в расплаве KBr-NaBr было проведено при температурах 943 К (табл. 4.14), 973 К (табл. 4.15), 1000 К (табл. 4.16) и 1023 К (табл. 4.17). Полученные зависимости pO обрабатываемого расплава от времени, как и в случае хлоридных расплавов, состоят из трех участков (рис. 4.11): начального участка быстрого подъема pO , среднего участка и плато. Так же как и в случае хлоридных расплавов, эти зависимости не могут быть однозначно описаны уравнением первого порядка. Выход на плато из-за выравнивания скоростей процессов очистки и загрязнения начинается после 20-минутной обработки.

Пределы очистки расплава KBr-NaBr от кислородсодержащих примесей окислительно-восстановительной парой «углерод + бром» слабо изменяются с температурой и находятся в пределах $(1 \div 2) \cdot 10^{-9}$ моль оксид-ионов на 1 кг расплава.

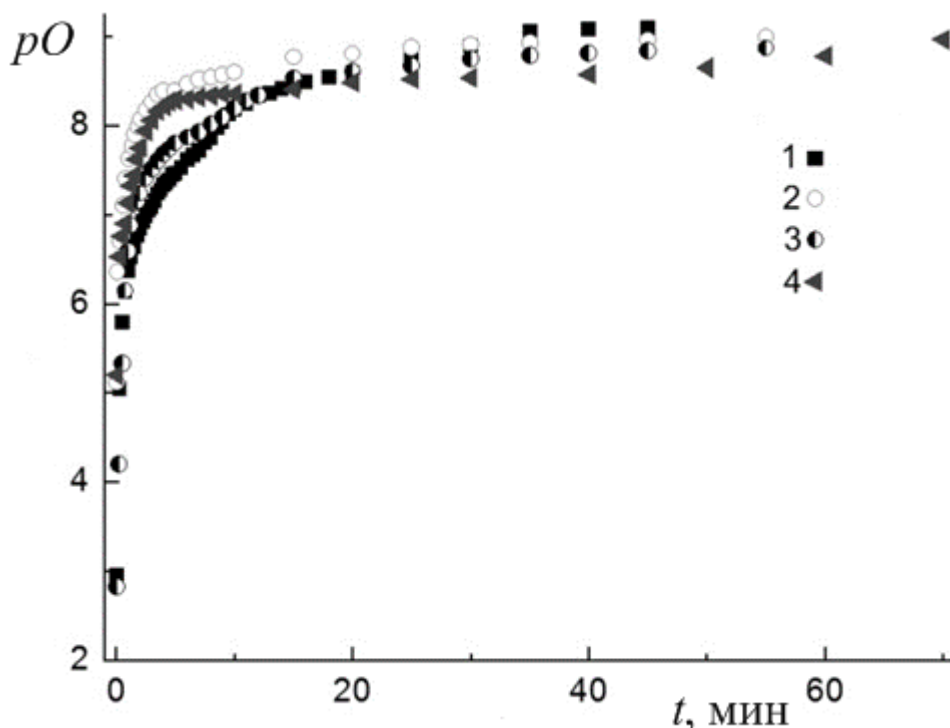


Рис. 4.11 Зависимость pO от времени для процесса карбобромирования расплава эквимольярной смеси KBr-NaBr окислительно-восстановительной парой «C+Br₂» при: 943 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

Экспериментальные данные обрабатывались интегральными методами: путем построения зависимостей $\ln m_{O^{2-}} = f(t)$ и $m_{O^{2-}}^{-1} = f(t)$, а также методом подстановки. Как и в случае хлоридных расплавов, начальные участки зависимостей ($t < 3$ мин) относятся к стадии насыщения расплава галогенирующим агентом (бромом).

Ход зависимостей на втором участке как и в случае карбогалогенирования хлоридных расплавов обусловлен тем, что здесь лимитирующей стадией является собственно химическая реакция. Поскольку этот участок в координатах $m_{O^{2-}}^{-1} = f(t)$ имеет линейный характер, эта стадия характеризуется вторым псевдопорядком по отношению к оксид-ионам.

Таблица 4.14

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эквимольной смеси KBr-NaBr при 943 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-6}$	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-6}$
0	2,96	0	0,01	6	7,62	10,73	415,22
0,25	5,05	4,82	1,13	6,5	7,67	10,85	467,54
0,5	5,79	6,53	6,22	7	7,72	10,97	526,46
0,75	6,13	7,31	13,61	7,5	7,80	11,16	636,55
1	6,37	7,86	23,49	8	7,86	11,28	716,77
1,25	6,53	8,21	33,54	8,5	7,98	11,56	952,99
1,5	6,64	8,47	43,54	9	8,04	11,70	1098,85
1,75	6,76	8,76	57,89	9,5	8,12	11,89	1328,65
2	6,85	8,95	70,00	10	8,18	12,01	1496,08
2,25	6,93	9,14	84,64	11	8,25	12,18	1766,52
2,5	6,99	9,28	97,60	12	8,33	12,37	2135,94
2,75	7,05	9,42	112,53	13	8,36	12,44	2293,59
3	7,09	9,52	123,74	14	8,41	12,56	2582,62
3,25	7,15	9,66	142,68	15	8,44	12,63	2773,24
3,5	7,24	9,85	172,52	16	8,48	12,72	3049,46
3,75	7,28	9,95	189,71	18	8,55	12,87	3516,22
4	7,33	10,06	213,61	20	8,59	12,96	3866,44
4,25	7,36	10,14	229,38	25	8,74	13,32	5520,07
4,5	7,39	10,21	246,31	30	8,90	13,67	7880,95
4,75	7,45	10,35	284,01	35	9,05	14,03	11251,54
5	7,46	10,37	290,83	40	9,08	14,10	12081,99
5,5	7,53	10,52	335,35	45	9,09	14,12	12372,22

Линейные участки зависимостей $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ для всех исследованных температур представлены на рис. 4.12.

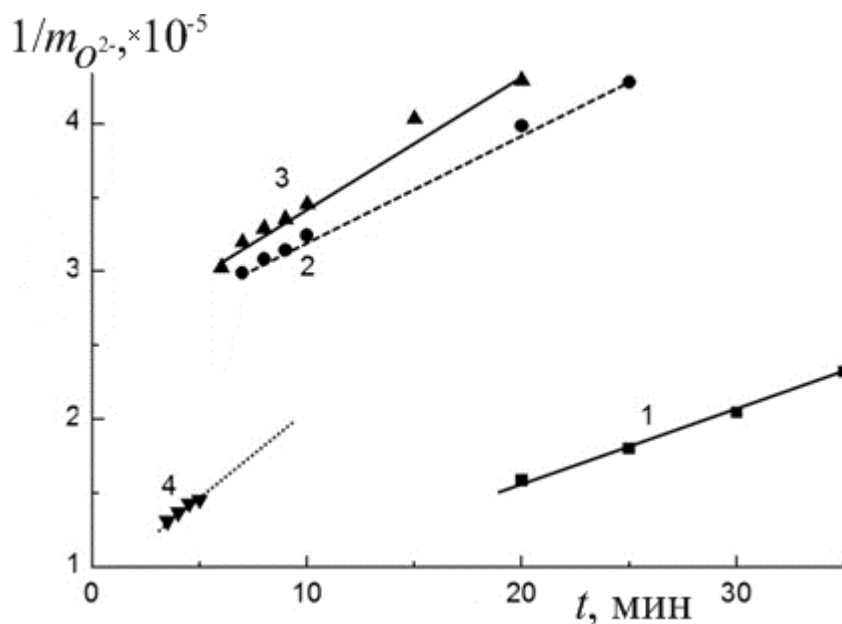


Рис. 4.12 Зависимости $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ для процесса карбобромирования расплава эквимольной смеси KBr-NaBr при: 943 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

Таблица 4.15

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К.

t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-7}$	t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-7}$
0	5,12	0	0,01	5	8,39	7,52	24,63
0,08	6,36	2,85	0,23	6	8,46	7,69	29,08
0,33	6,70	3,63	0,50	7	8,52	7,81	32,75
0,58	7,10	4,56	1,27	8	8,55	7,88	35,16
0,83	7,40	5,25	2,52	9	8,57	7,93	36,87
1,08	7,63	5,77	4,25	10	8,60	8,00	39,59
1,33	7,77	6,10	5,93	15	8,76	8,38	57,88
1,58	7,90	6,39	7,88	20	8,80	8,47	63,65
1,83	7,99	6,60	9,76	25	8,88	8,64	75,16
2,08	8,07	6,79	11,80	30	8,91	8,71	80,70
2,5	8,18	7,03	14,96	35	8,93	8,76	84,63
3	8,27	7,24	18,52	45	8,96	8,83	90,87
3,5	8,35	7,43	22,40	55	8,99	8,90	97,58
4	8,38	7,50	24,05	-	-	-	-

Статистическая обработка позволила оценить значения констант скорости процесса карбобромирования k ($\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) как угловые коэффици-

енты этих зависимостей: $(2,20 \pm 0,20) \cdot 10^7$ при 943 К, $(2,44 \pm 0,30) \cdot 10^7$ при 973 К, $(2,86 \pm 0,40) \cdot 10^7$ при 1000 К и $(3,32 \pm 1,00) \cdot 10^7$ при 1023 К.

Таблица 4.16

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эквимольной смеси КВr-NaBr при 1000 К.

t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O_2^-}^0}{m_{O_2^-}}$	$\frac{1}{m_{O_2^-}} \cdot 10^{-5}$	t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O_2^-}^0}{m_{O_2^-}}$	$\frac{1}{m_{O_2^-}} \cdot 10^{-5}$
0	2,82	0	0,01	6	7,87	11,61	733,99
0,25	4,21	3,18	0,16	7	7,93	11,75	846,33
0,5	5,33	5,77	2,14	8	8,02	11,96	1047,91
0,75	6,14	7,64	13,93	9	8,09	12,13	1237,33
1	6,59	8,66	38,67	10	8,20	12,37	1568,82
1,25	6,88	9,33	75,17	11	8,28	12,56	1896,90
1,5	7,12	9,90	132,88	12	8,34	12,70	2187,25
1,75	7,15	9,97	142,68	15	8,54	13,15	3433,74
2	7,24	10,16	172,52	20	8,61	13,32	4054,43
2,5	7,40	10,54	252,23	25	8,67	13,46	4675,01
3	7,52	10,80	327,48	30	8,74	13,63	5520,07
3,5	7,61	11,01	405,48	35	8,78	13,72	6069,89
4	7,68	11,18	478,77	40	8,81	13,79	6517,89
4,5	7,74	11,32	552,05	45	8,84	13,84	6834,79
5	7,80	11,47	636,55	55	8,87	13,91	7339,25

В исследованном интервале температур скорость процесса увеличивается всего в 1,5 раза. В процессе карбохлорирования хлоридных расплавов в этом же интервале температур скорость процесса увеличивается почти на порядок. Это дает основания предположить, что энергия активации процесса карбобромирования значительно меньше энергии активации процесса карбохлорирования. Зависимость $\ln k = f(T^{-1})$ выражается уравнением:

$$\ln k = 22,06 \pm 1,50 - 4880(\pm 1400) \cdot T^{-1}.$$

Энергия активации процесса карбобромирования расплава эквимольной смеси KBr-NaBr, рассчитанная с использованием формулы (4.4), равна 41 ± 12 кДж·моль⁻¹.

Таблица 4.17

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эквимольной смеси KBr-NaBr при 1023 К.

t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-6}$	t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-6}$
0	5,21	0	0,16	5	8,29	7,10	194,25
0,25	6,54	3,06	3,43	6	8,30	7,12	198,91
0,5	6,76	3,58	5,79	7	8,32	7,17	208,58
0,75	6,91	3,92	8,07	8	8,34	7,22	218,72
1	7,13	4,44	13,61	9	8,36	7,26	229,36
1,25	7,33	4,89	21,36	10	8,36	7,26	229,36
1,5	7,44	5,15	27,73	15	8,41	7,38	258,26
1,75	7,63	5,58	42,52	20	8,48	7,55	304,95
2	7,75	5,86	56,53	25	8,53	7,64	335,32
2,5	7,94	6,29	86,67	30	8,54	7,67	343,37
3	8,06	6,58	115,23	40	8,58	7,76	377,57
3,5	8,16	6,81	146,10	50	8,65	7,93	445,83
4	8,22	6,93	164,51	60	8,78	8,24	606,99
4,5	8,27	7,05	185,24	70	8,97	8,66	930,55

Полученное значение E_A подтверждает предположение о значительно меньшей энергии активации процесса карбобромирования по сравнению с процессом карбохлорирования (E_A в расплаве эквимольной смеси KCl-NaCl равно 206 ± 30 кДж·моль⁻¹). Такое различие может быть объяснено разными энергиями разрыва связей в молекулах галогенирующих агентов. Так, энергия разрыва связи Br-Br равна 199 кДж·моль⁻¹ [74], в то время как разрыв связи C-Cl требует около 300 кДж·моль⁻¹ [138]. Скорее всего, различная прочность связи галогенов в галогенирующем агенте и определяет большую раз-

ность в значениях энергий активации процессов карбогалогенирования.

Знание энергии активации позволяет рассчитать термодинамические параметры образования активированного комплекса: энтальпию ΔH^\ddagger , равную 33 ± 12 кДж·моль⁻¹ и энтропию ΔS^\ddagger , значения которой изменяются от $-78,8 \pm 9,8$ до $-79,4 \pm 9,8$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ в исследованном диапазоне температур. В отличие от расплава эквимолярной смеси KCl-NaCl, энтропия образования активированного комплекса в бромидном расплаве уменьшается, что говорит о повышении степени упорядочения системы при образовании переходного состояния.

4.2.2. Расплав эвтектической смеси KBr-BaBr₂

Процесс карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KBr-BaBr₂ был исследован [A17] при температурах 943 К (табл. 4.18), 1000 К (табл. 4.19) и 1023 К (табл. 4.20). Полученные зависимости $pO = f(t)$ для процесса карбобромирования расплава KBr-BaBr₂ в интервале температур 943-1023 К представлены на рис. 4.13.

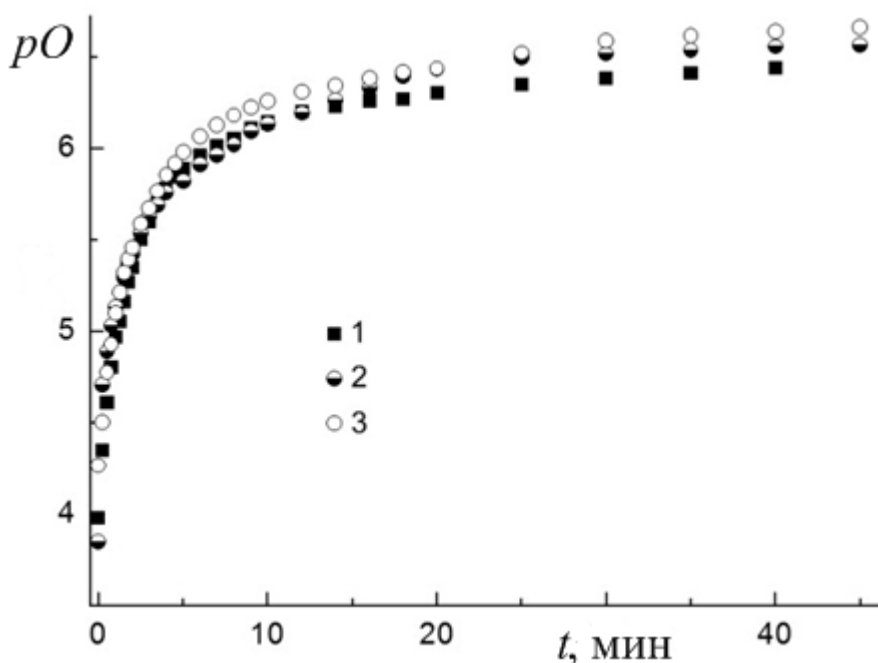


Рис. 4.13 Зависимость pO от времени для процесса карбобромирования расплава эвтектической смеси KBr-BaBr₂ окислительно-восстановительной парой «C+Br₂» при: 943 К (1), 1000 К (2), 1023 К (3).

Таблица 4.18

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KBr-BaBr₂ при 943 К.

<i>t</i> , мин	<i>pO</i>	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-6}$ кг·моль ⁻¹	<i>t</i> , мин	<i>pO</i>	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-6}$ кг·моль ⁻¹
0	3,98	0	0,10	6	5,96	4,56	9,12
0,25	4,35	0,85	0,22	7	6,01	4,67	10,23
0,5	4,61	1,45	0,41	8	6,05	4,77	11,21
0,75	4,8	1,89	0,63	9	6,11	4,90	12,88
1	4,97	2,28	0,93	10	6,14	4,97	13,80
1,25	5,05	2,46	1,12	12	6,2	5,11	15,84
1,5	5,16	2,72	1,44	14	6,23	5,18	16,97
1,75	5,27	2,97	1,86	16	6,26	5,25	18,19
2	5,35	3,15	2,24	18	6,27	5,27	18,61
2,5	5,5	3,50	3,16	20	6,3	5,34	19,94
3	5,6	3,73	3,98	25	6,35	5,46	22,38
3,5	5,7	3,96	5,01	30	6,38	5,53	23,98
4	5,78	4,14	6,02	35	6,41	5,60	25,69
4,5	5,84	4,28	6,91	40	6,44	5,66	27,53
5	5,89	4,40	7,76	-	-	-	-

Подобно ранее исследованным галогенидным системам, зависимость $pO = f(t)$ для процесса карбобромирования расплава KBr-BaBr₂ можно разделить на три участка, скорость процесса на которых определяется аналогичными лимитирующими стадиями. На первом участке (до 3 мин) скорость снижения концентрации оксид-ионов (увеличения *pO*) значительно меньше, чем в расплавах эквимольных смесей KX-NaX (X=Cl, Br) и близка к таковой для расплава эвтектической смеси KCl-BaCl₂ (0,495:0,505). В процессе карбобромирования зависимость *pO* от времени обработки расплава выходит на

плато в течение 20-25 мин, что также согласуется с результатами исследований расплава $KCl-BaCl_2$.

Пределы очистки расплава эвтектической смеси $KBr-BaBr_2$ методом карбобромирования незначительно изменяются с повышением температуры и находятся вблизи $pO \approx 6,5$, что соответствует $3 \cdot 10^{-7}$ моль оксид-ионов на 1 кг расплава.

Таблица 4.19

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси $KBr-BaBr_2$ при 1000 К.

t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹	t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹
0	3,85	0	0,07	7	5,96	4,86	9,11
0,25	4,71	1,98	0,51	8	6,02	5,00	10,47
0,5	4,89	2,40	0,77	9	6,09	5,16	12,32
0,75	5,03	2,72	1,07	10	6,13	5,26	13,52
1	5,13	2,95	1,35	12	6,19	5,40	15,55
1,25	5,21	3,14	1,63	14	6,26	5,56	18,30
1,5	5,29	3,33	1,96	16	6,33	5,72	21,53
1,75	5,36	3,49	2,31	18	6,39	5,86	24,76
2	5,42	3,63	2,65	20	6,43	5,95	27,17
2,5	5,54	3,88	3,43	25	6,49	6,09	31,24
3	5,63	4,09	4,23	30	6,52	6,14	32,73
3,5	5,69	4,23	4,86	35	6,54	6,19	34,29
4	5,76	4,40	5,72	40	6,56	6,23	35,92
5	5,82	4,54	6,58	45	6,57	6,26	36,76
6	5,91	4,74	8,11	-	-	-	-

На втором участке зависимости (5-20 мин), линейном в координатах $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ (рис. 4.14), лимитирующей стадией процесса карбобромирования является химическая реакция.

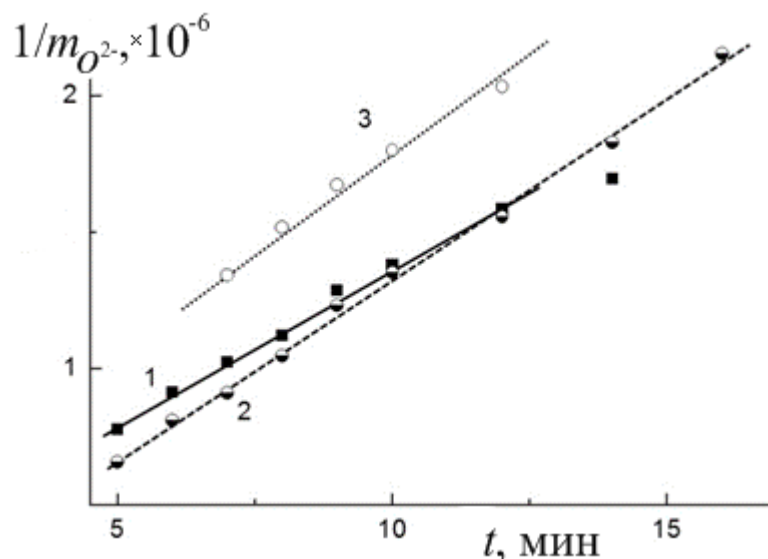


Рис. 4.14 Зависимости $1/m_{O_2} = f(t)$ для процесса карбобромирования расплава эвтектической смеси $KBr-BaBr_2$ при: 943 К (1), 1000 К (2), 1023 К (3).

Потенциометрические данные, соответствующие этому участку, были использованы для определения кинетических параметров процесса карбобромирования расплава $KBr-BaBr_2$ (рис. 4.15).

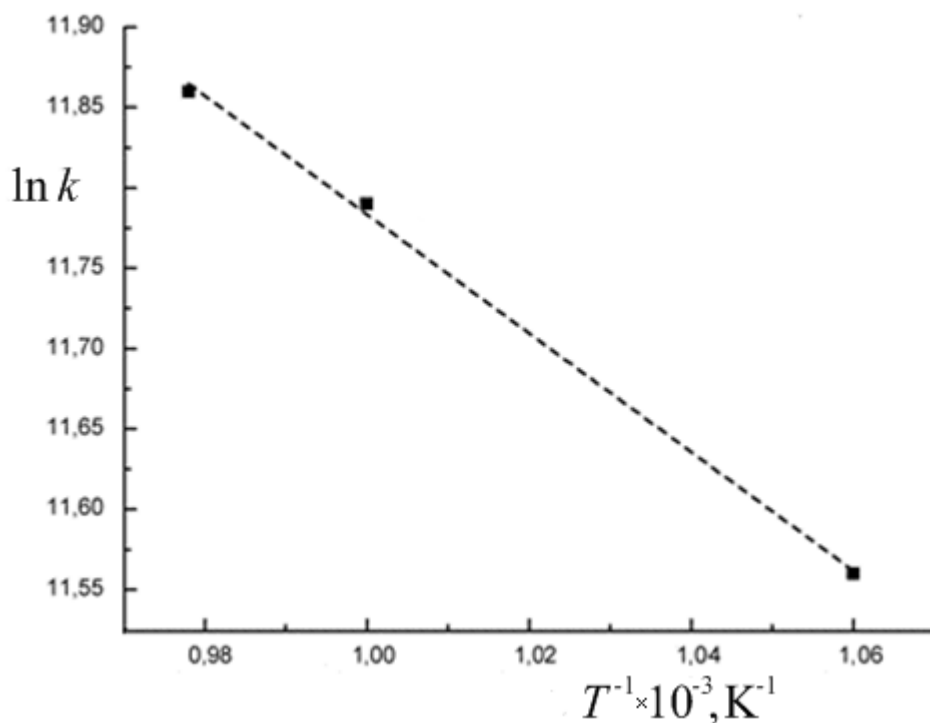


Рис. 4.15 Зависимость $\ln k$ процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси $KBr-BaBr_2$ от обратной температуры (в таблице приведены данные статистической обработки).

Статистическая обработка данных дала следующие значения констант скорости процесса карбобромирования ($\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$): $(1,05\pm 0,10)\cdot 10^5$ при 943 К, $(1,33\pm 0,06)\cdot 10^5$ при 1000 К и $(1,42\pm 0,20)\cdot 10^5$ при 1023 К. Константа скорости в исследованном температурном интервале возрастает в 1,35 раз.

Таблица 4.20.

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси $\text{KBr}-\text{BaBr}_2$ при 1023 К.

t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}}\cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹	t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}}\cdot 10^{-5}$ кг·моль ⁻¹
0	4,27	0	0,18	7	6,13	4,29	13,41
0,25	4,50	0,54	0,32	8	6,18	4,41	15,16
0,5	4,78	1,18	0,60	9	6,22	4,51	16,72
0,75	4,93	1,52	0,84	10	6,26	4,58	17,99
1	5,10	1,91	1,25	12	6,31	4,70	20,34
1,25	5,21	2,18	1,63	14	6,34	4,78	21,89
1,5	5,32	2,42	2,08	16	6,38	4,87	24,14
1,75	5,39	2,60	2,47	18	6,41	4,95	25,98
2	5,46	2,74	2,87	20	6,44	5,00	27,29
2,5	5,59	3,04	3,85	25	6,52	5,19	33,19
3	5,67	3,23	4,68	30	6,59	5,34	38,45
3,5	5,77	3,45	5,83	35	6,62	5,41	41,38
4	5,85	3,65	7,09	40	6,64	5,46	43,46
4,5	5,91	3,80	8,22	45	6,66	5,51	45,64
5	5,98	3,94	9,52	50	6,68	5,56	47,93
6	6,06	4,14	11,58	-	-	-	-

Зависимость $\ln k$ от обратной температуры линейна и аппроксимируется уравнением:

$$\ln k = 15,5 \pm 0,8 - 3700(\pm 800) \cdot T^{-1},$$

что позволяет оценить энергию активации как 31 ± 7 кДж·моль⁻¹. Это значение

близко к значению энергии активации процесса карбогалогенирования для расплава эквимольной смеси KBr-NaBr (41 ± 12 кДж·моль⁻¹).

Рассчитанные с использованием энергии активации термодинамические параметры образования \pm активированного комплекса составляют: энтальпия - 23 ± 7 кДж·моль⁻¹, а энтропия от $-133,8 \pm 9,6$ до $-134,5 \pm 9,6$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ в интервале температур от 943 до 1023 К.

4.2.3. Расплав эвтектической смеси KBr-LiBr

Эвтектическая смесь KBr-LiBr (0,4:0,6) была исследована [А19] при температурах 943 К (табл. 4.21), 973 К (табл. 4.22), 1000 К (табл. 4.23) и 1023 К (табл. 4.24).

Полученные зависимости pO от времени обработки для процесса карбобромирования расплава эвтектической смеси KBr-LiBr представлены на рис. 4.16. Общий вид зависимостей такой же, как и для расплавов эквимольной смеси KBr-NaBr и эвтектики KBr-BaBr_2 .

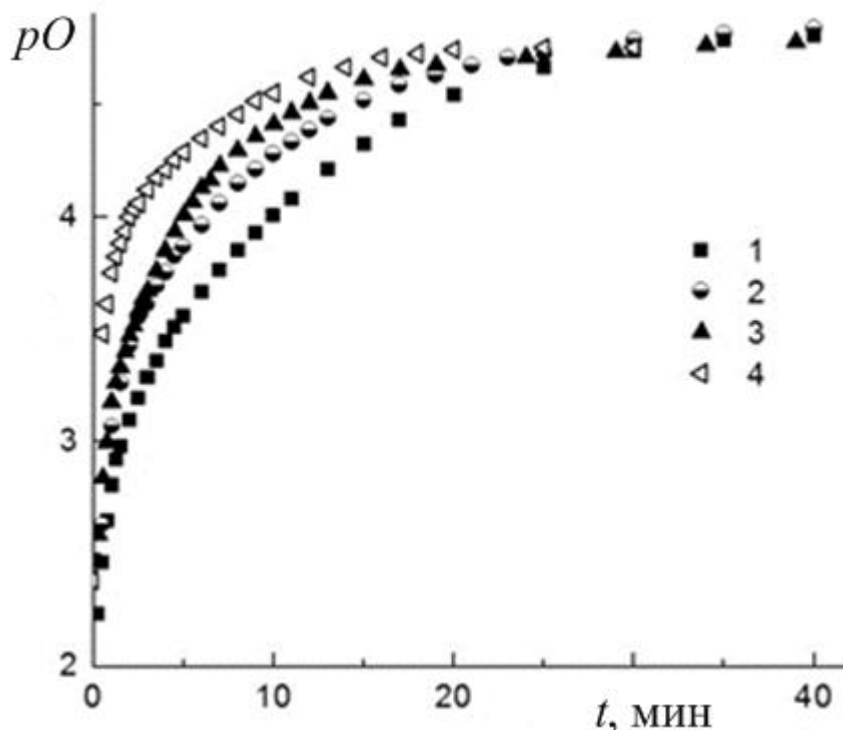


Рис. 4.16 Зависимость pO от времени для процесса карбобромирования расплава эвтектической смеси KBr-LiBr окислительно-восстановительной парой « $\text{C}+\text{Br}_2$ » при: 943 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

Однако они являются более пологими, и это позволяет предположить, что скорость очистки расплава эвтектики KBr-LiBr от оксид-ионов существенно ниже, чем для расплава на основе бромида бария.

Выход на плато для всех зависимостей находится в области 4,7-4,9 ед. pO , а эффективность очистки незначительно возрастает с увеличением температуры обработки. После 20-25 мин обработки зависимости $pO = f(t)$ выходят на плато, где скорости очистки расплава и его загрязнения выравниваются.

Экспериментальные данные, относящиеся к участкам, на которых лимитирующей стадией является химическая реакция в расплаве, представлены на рис. 4.17 в координатах $1/m_{O^{2-}} = f(t')$ (где t' - время от начала второго участка на зависимости $pO - t$). Можно видеть, что с возрастанием температуры угловые коэффициенты этих зависимостей, равные соответствующим константам скорости, монотонно возрастают.

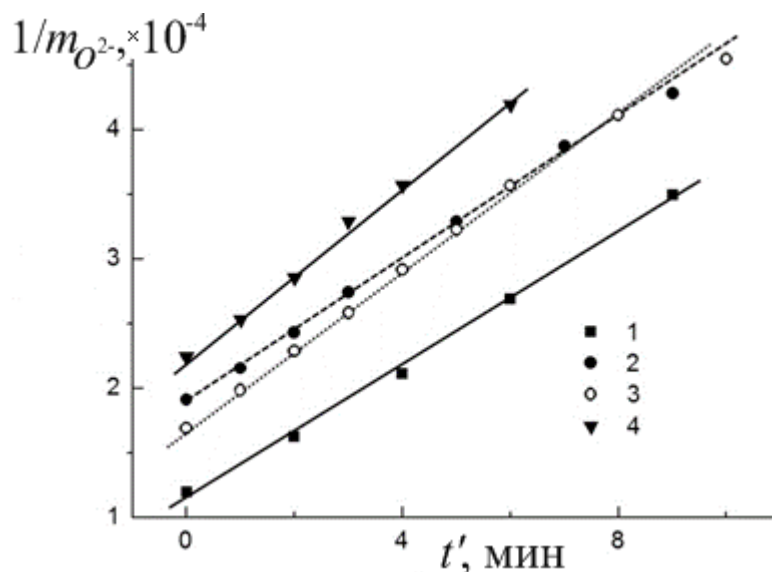


Рис. 4.17 Зависимости $1/m_{O^{2-}} = f(t')$ для химической стадии процесса карбобромирования расплава эвтектической смеси KBr-LiBr при: 943 К (1), 973 К (2), 1000 К (3), 1023 К (4).

Статистическая обработка полученных результатов дает возможность оценить константы скорости ($\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) процесса карбобромирования как: $(2,38 \pm 0,15) \cdot 10^3$ при 943 К, $(2,62 \pm 0,15) \cdot 10^3$ при 973 К, $(2,93 \pm 0,16) \cdot 10^3$ при 1000 К и $(3,31 \pm 0,25) \cdot 10^3$ при 1023 К.

Таблица 4.21

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KBr-LiBr при 943 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-3}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-3}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	1,52	0	0,03	7	3,76	5,17	5,79
0,25	2,24	1,66	0,17	8	3,85	5,37	7,09
0,5	2,46	2,18	0,29	9	3,93	5,55	8,51
0,75	2,65	2,61	0,45	10	4,01	5,74	10,20
1	2,81	2,97	0,64	11	4,08	5,90	11,99
1,25	2,92	3,23	0,83	13	4,21	6,20	16,23
1,5	2,98	3,37	0,96	15	4,32	6,46	21,11
2	3,10	3,64	1,25	17	4,43	6,71	26,89
2,5	3,19	3,86	1,56	20	4,54	6,97	34,97
3	3,29	4,08	1,95	25	4,67	7,25	46,40
3,5	3,36	4,24	2,29	30	4,74	7,41	54,53
4	3,45	4,44	2,80	35	4,79	7,53	61,56
4,5	3,51	4,58	3,23	40	4,81	7,57	64,10
5	3,56	4,71	3,64	45	4,82	7,59	65,41
6	3,67	4,95	4,64	50	4,81	7,57	64,10

При повышении температуры на 80 К значение константы скорости возрастает в 1,4 раза, что свидетельствует об относительно невысокой энергии активации процесса карбобромирования. Поэтому повышение температуры не должно приводить к существенному сокращению времени, требуемого для глубокой очистки бромидных расплавов.

Зависимость $\ln k - T^{-1}$ линейна и аппроксимируется следующим уравнением:

$$\ln k = 12,02(\pm 1) - 4011(\pm 900) \cdot T^{-1}.$$

Рассчитанное значение энергии активации процесса карбогалогенирования равно $33,3 \pm 7,5$ кДж·моль⁻¹, что удовлетворительно согласуется со значениями, полученными для других бромидных расплавов, изученных в настоящей работе.

Таблица 4.22

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KBr-LiBr при 973 К.

t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-3}$ кг·моль ⁻¹	t , мин	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-3}$ кг·моль ⁻¹
0	1,55	0	0,04	11	4,33	6,40	21,54
0,5	2,63	2,48	0,43	12	4,39	6,52	24,31
1	3,07	3,49	1,18	13	4,44	6,64	27,44
1,5	3,26	3,94	1,83	15	4,52	6,83	32,91
2	3,43	4,32	2,69	17	4,59	6,99	38,69
2,5	3,55	4,61	3,57	19	4,63	7,09	42,80
3	3,61	4,75	4,11	21	4,68	7,19	47,34
3,5	3,69	4,93	4,93	23	4,71	7,27	51,33
4	3,75	5,07	5,68	25	4,73	7,31	53,44
4,5	3,82	5,23	6,67	30	4,79	7,45	61,56
5	3,87	5,33	7,38	35	4,82	7,51	65,41
6	3,96	5,55	9,22	40	4,84	7,57	69,49
7	4,06	5,78	11,51	45	4,86	7,61	72,36
8	4,15	5,98	14,09	50	4,89	7,68	76,87
9	4,21	6,12	16,23	55	4,89	7,70	78,44
10	4,28	6,28	19,08	60	4,86	7,61	72,36

С использованием энергии активации рассчитаны термодинамические параметры образования активированного комплекса. Значение ΔH^\ddagger было оценено как 25 ± 8 кДж·моль⁻¹, а изменение энтропия ΔS^\ddagger составляет от $-133,0 \pm 10,9$ до $-133,5 \pm 11,0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ в зависимости от температуры.

Таблица 4.23

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KBr-LiBr при 1000 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-3}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O^{2-}}^0}{m_{O^{2-}}}$	$\frac{1}{m_{O^{2-}}} \cdot 10^{-3}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	1,93	0	0,09	6	4,13	5,07	13,53
0,25	2,59	1,51	0,39	6,5	4,17	5,15	14,67
0,5	2,84	2,10	0,70	7	4,23	5,29	16,90
0,75	3	2,46	1,00	8	4,30	5,45	19,86
1	3,18	2,87	1,50	9	4,36	5,59	22,88
1,25	3,26	3,07	1,83	10	4,41	5,72	25,83
1,5	3,33	3,23	2,15	11	4,46	5,84	29,16
1,75	3,40	3,39	2,53	12	4,51	5,94	32,26
2	3,47	3,55	2,98	13	4,55	6,04	35,68
2,25	3,52	3,66	3,29	15	4,61	6,18	41,10
2,5	3,59	3,82	3,87	17	4,66	6,28	45,47
2,75	3,64	3,94	4,37	19	4,68	6,32	47,34
3	3,68	4,02	4,73	24	4,71	6,40	51,33
3,5	3,76	4,22	5,79	29	4,74	6,46	54,53
4	3,85	4,42	7,09	34	4,76	6,52	57,94
4,5	3,94	4,63	8,68	39	4,78	6,56	60,33
5	4,01	4,79	10,20	44	4,80	6,60	62,82
5,5	4,07	4,93	11,75	-	-	-	-

4.3. Основные закономерности протекания процессов карбогалогенирования в изученных системах.

Анализ термодинамических параметров образования активированного комплекса, приведенных в табл. 4.25, показывает, что для всех исследованных расплавов образование активированного комплекса в процессах карбо-

галогенирования расплавов вне зависимости от состава галогенирующей смеси сопровождается поглощением энергии ($\Delta H^\# > 0$), поскольку $E_a > RT$.

Таблица 4.24

Результаты исследования кинетики процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KBr-LiBr при 1023 К.

t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O_2^-}^0}{m_{O_2^-}}$	$\frac{1}{m_{O_2^-}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹	t , МИН	pO	$\ln \frac{m_{O_2^-}^0}{m_{O_2^-}}$	$\frac{1}{m_{O_2^-}} \cdot 10^{-5}$ КГ·МОЛЬ ⁻¹
0	2,39	0	0,24	5	4,29	4,38	19,47
0,5	3,48	2,52	3,04	6	4,35	4,52	22,42
0,75	3,61	2,83	4,11	7	4,40	4,65	25,31
1	3,75	3,15	5,68	8	4,46	4,77	28,57
1,25	3,82	3,31	6,67	9	4,52	4,91	32,91
1,5	3,89	3,45	7,69	10	4,55	4,99	35,68
1,75	3,94	3,57	8,68	12	4,62	5,15	41,94
2	4	3,72	10,00	14	4,67	5,25	46,40
2,25	4,04	3,80	10,84	16	4,71	5,35	51,33
2,5	4,06	3,86	11,51	18	4,73	5,39	53,44
3	4,12	4,00	13,26	20	4,75	5,43	55,65
3,5	4,18	4,12	14,97	25	4,75	5,45	56,78
4	4,21	4,20	16,23	30	4,75	5,45	56,78
4,5	4,25	4,30	17,96	-	-	-	-

Изменение энтропии ($\Delta S^\#$) при образовании активированного комплекса для бромидных расплавов и расплава KCl-LiCl отрицательно, в то время, как для расплавов KCl-NaCl и эвтектики KCl-BaCl₂ (0,74:0,26) оно положительно. Отрицательное изменение энтропии говорит об образовании более сложного соединения и некотором повышении степени упорядочения системы.

Расчеты показали, что значения энергии активации (табл. 4.26) для процесса карбохлорирования ниже значений энергий связи C-Cl ($E_{C-Cl} = 284,5$ кДж·моль⁻¹) из-за степени компенсации k согласно:

$$K = \frac{E_{CB} - E_A}{E_{CB}},$$

где E_{CB} – сумма энергий разрываемых связей, E_A – энергия активации. Степень компенсации в данном случае является количественной мерой выделения энергии при образовании новых связей после распада активированного комплекса, т.е. частичной компенсации энергетических затрат на разрушение старых связей [123]. Аналогичная ситуация наблюдается и для процесса карбобромирования, где значение энергии активации составляет около 35 кДж·моль⁻¹ при значении энергии связи $E_{Br-Br} = 190$ кДж·моль⁻¹.

Таблица 4.25

Термодинамические параметры образования активированного комплекса и индексы оксоосновности для исследованных расплавов.

Расплав	ΔH^\ddagger , кДж·моль ⁻¹	ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	pI_L
KCl-NaCl	198±30	90,0±27,8	0
KCl-BaCl ₂	230±30	71,3±22,0	1,96
KCl-LiCl	169±30	-9,7±3,0	3,36
KBr-NaBr	33±12	-78,8±9,8	-0,21
KBr-BaBr ₂	23±7	-133,8±9,6	2,02
KBr-LiBr	25±8	-133,0±10,9	3,01

Наблюдаемое уменьшение энтропии в случае бромидных расплавов объясняется низкими по сравнению с расплавленными хлоридами значениями энергии активации, в случае же расплава KCl-LiCl, существенное влияние оказывают и низкие значения констант скоростей (табл. 4.26).

Используя полученные в работе данные по изменению концентрации оксид-ионов в процессе карбогалогенирования различных расплавов, можно проследить влияние сродства катионной основы хлоридных и бромидных расплавов к оксид-ионам на кинетику процесса карбогалогенирования и степень их очистки от КСП [A15,A16,A21].

Зависимость значений констант скорости химической реакции от индек-

сов оксоосновности хлоридных и бромидных расплавов при различных температурах приведена на рис. 4.18. Можно видеть, что для изученных галогенидных расплавов наблюдается монотонное уменьшение скорости процесса очистки по мере возрастания индекса оксоосновности расплава. При этом повышение температуры приводит к возрастанию скорости карбохлорирования с использованием CCl_4 на порядок при повышении температуры расплава на 80 К; для бромидных расплавов скорость карбобромирования с использованием пары «бром + углерод» при повышении температуры существенно не изменяется – менее чем на полпорядка в логарифмической шкале.

Таблица 4.26

Константы скорости и энергии активации процесса карбогалогенирования галогенидных расплавов при различных температурах.

Расплав	lg k				E_A , кДж·моль ⁻¹
	943 К	973 К	1000 К	1023 К	
Хлориды					
KCl-NaCl (0,5:0,5)	7,30±0,04	7,39±0,03	7,83±0,08	8,12±0,01	206±30
BaCl ₂ -KCl (0,26:0,74)	4,79±0,03	5,03±0,05	5,43±0,02	5,82±0,01	238±30
KCl-LiCl (0,41:0,59)	3,34±0,04	3,83±0,06	4,00±0,06	4,35±0,06	177±30
Бромиды					
KBr-NaBr (0,5:0,5)	7,34±0,04	7,39±0,05	7,46±0,06	7,52±0,13	42±12
BaBr ₂ -KBr (0,26:0,74)	5,06±0,04	-	5,11±0,02	5,37±0,06	31±7
KBr-LiBr (0,41:0,59)	3,38±0,03	3,42±0,02	3,47±0,02	3,52±0,03	33±8

Необходимо, на наш взгляд, провести сопоставление индексов оксоосновности обрабатываемого расплава с остаточной концентрацией кислородсодержащих примесей после установления в системе равновесия, т.е., выравнивания скоростей очистки расплава и его загрязнения. Для этого на рис. 4.19 и рис. 4.20 представлены зависимости остаточной концентрации оксид-ионов (в виде pO) от индексов оксоосновности pI_L изученных расплавов.

Из рис. 4.19 следует, что по мере увеличения сродства катионной основы исследуемого расплава к оксид-ионам степень очистки его от кислородсодержащих примесей монотонно снижается, причем корреляция в логарифмической шкале является практически линейной. Это дает возможность

предсказывать пределы очистки методом карбохлорирования произвольного хлоридного расплава с известным значением индекса оксоосновности без проведения в нем дополнительных исследований.

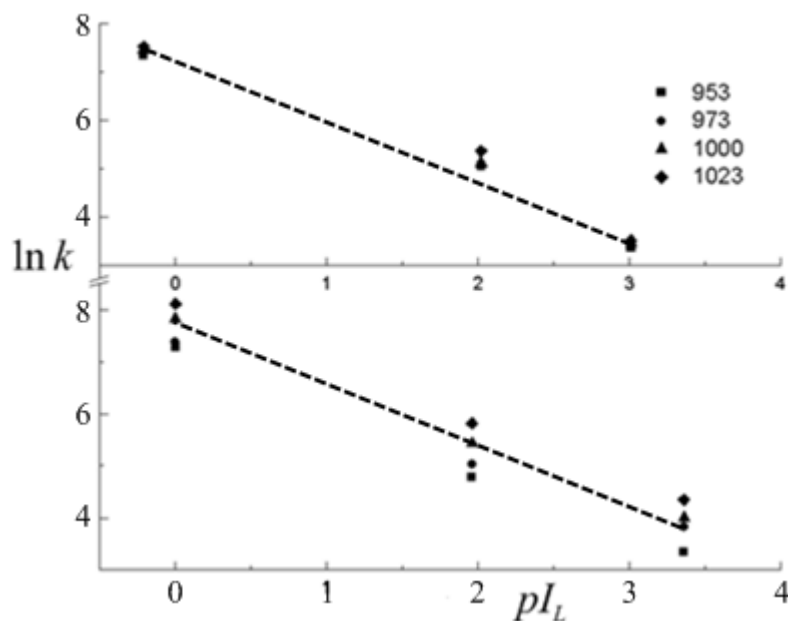


Рис. 4.18 Зависимость $\ln k$ процесса карбогалогенирования от pI_L бромидных (вверху) и хлоридных (внизу) расплавов при различных температурах.

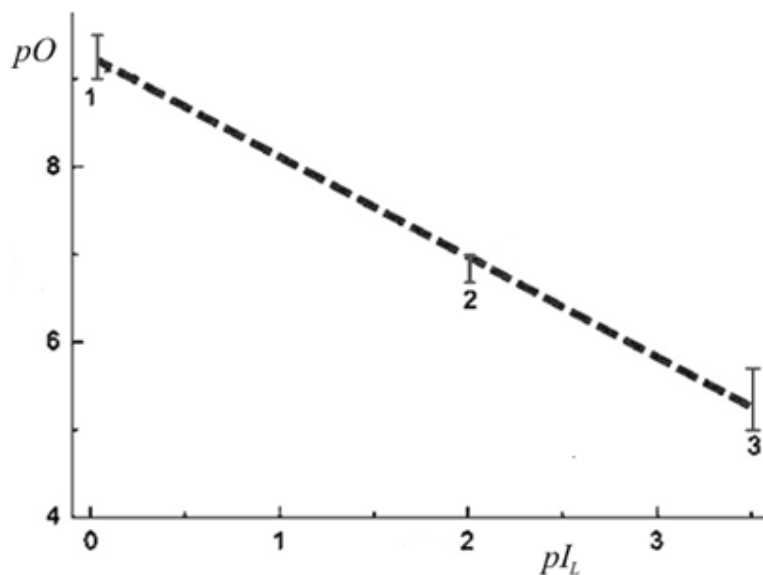


Рис. 4.19 Зависимость пределов очистки хлоридных расплавов в ед. pO (1 – $KCl-NaCl$, 2 – $KCl-BaCl_2$, 3 – $KCl-LiCl$) от их индексов оксоосновности (pI_L). Двуглавами показано изменение пределов очистки в изученном интервале температур.

Действительно, для температуры 973 К эта зависимость может быть аппроксимирована следующим уравнением:

$$pO_{lim} = 9,34(\pm 0,17) - 1,17(\pm 0,08) \cdot pI_L. \quad (4.7)$$

Используя уравнение (4.7) можно предсказать пределы очистки расплавов $SrCl_2$ - KCl - $NaCl$ и $CaCl_2$ - KCl , значения индексов оксоосновности которых известны из работ [44, 45] – 1,95 и 4,05 соответственно. Первый из расплавов может быть очищен в данных условиях (материал контейнера – алунд, газовая среда – осушенный аргон «ос.ч.») до значения $pO=7,05$ ($m_{\infty, O^2-}=8,91 \cdot 10^{-8}$ моль·кг⁻¹) и $pO=4,06$ ($m_{\infty, O^2-}=8,71 \cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹).

Установленная тенденция прослеживается и для бромидных расплавов, что видно из рис. 4.20, хотя вследствие сложностей работы с бромом и расплавами на основе бромида лития, она не такая четкая:

$$pO_{lim} = 8,67(\pm 0,37) - 1,20(\pm 0,18) \cdot pI_L.$$

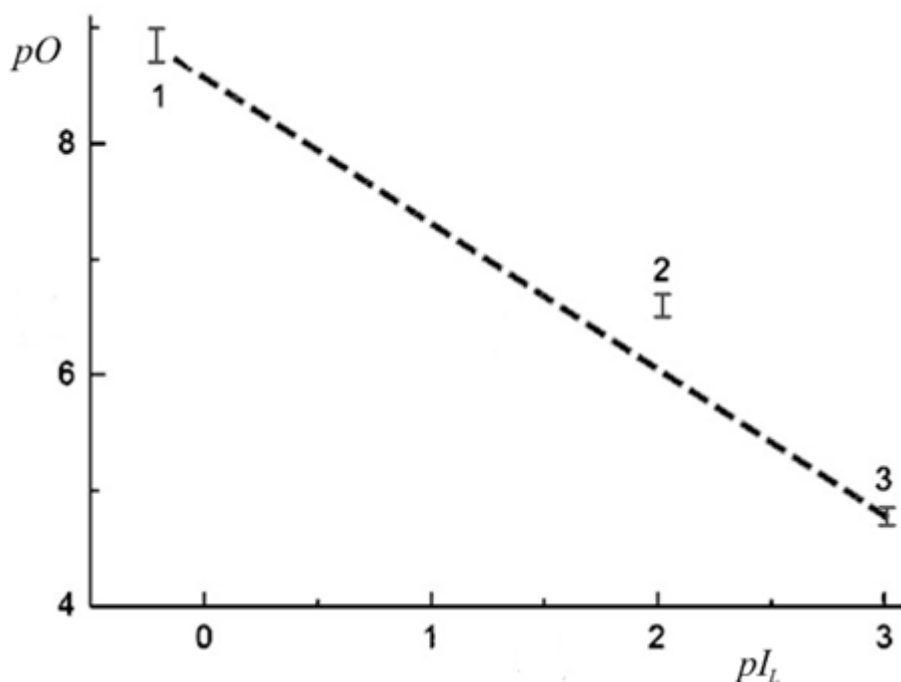


Рис. 4.20. Зависимость пределов очистки бромидных расплавов (1 – KBr - $NaBr$, 2 – KBr - $BaBr_2$, 3 – KBr - $LiBr$) в единицах pO от индексов оксоосновности соответствующих расплавов. Двухавраами показано изменение пределов очистки в исследованном интервале температур.

Тем не менее, с использованием этой зависимости также возможно прогнозировать пределы очистки методом карбобромирования бромидных рас-

плавов с известными индексами оксоосновности без исследования в них процесса карбогалогенирования.

Сравнивая зависимости для хлоридных (рис. 4.19) и бромидных (рис. 4.20) расплавов, можно сделать вывод о том, что пределы очистки расплавов от кислородсодержащих примесей методом карбогалогенирования, мало зависят от способа проведения очистки (галогензамещенные углеводороды или окислительно-восстановительная пара) и анионного состава расплава. Следует отметить, что при проведении глубокой очистки веществ от примесей обычно достигается предел, зависящий от интенсивности загрязнения расплава примесями, содержащимися в атмосфере и конструкционных материалах [139, 140]. В данной работе в качестве газа-носителя использован аргон с содержанием кислорода $2 \cdot 10^{-3}$ об.% и воды – на уровне $3 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ об. % (осушка с помощью P_2O_5). В качестве конструкционных материалов, контактирующих с расплавом, применялись алунд (Al_2O_3) и твердый электролит $ZrO_2 + Y_2O_3$ (материал мембраны индикаторного электрода), которые являются потенциальными источниками оксид-ионов. Поэтому при использовании других газов и материалов контейнера практически полученные пределы очистки могут несколько отличаться от установленных в настоящей работе.

4.4. Выводы к разделу 4.

1. Приведенные экспериментальные данные показывают, что вне зависимости от типа галогенирующего агента процессы карбогалогенирования являются сложными (многостадийными) вследствие наложения на основную реакцию процесса растворения газа в обрабатываемом расплаве. Степени очистки расплавов с одинаковым катионным и разным анионным составом практически одинаковы, что может свидетельствовать об одинаковом действии загрязняющих факторов (атмосфера и конструкционные материалы) во всех изученных расплавах солевых смесей.

2. Установлено, что проведение исследований процессов очистки расплавов в условиях, близких к использованным в данной работе, позволяет достаточно надежно определить кинетические параметры химической стадии процесса и термодинамические характеристики образования активированного комплекса. Реакции карбогалогенирования расплавов характеризуются вторым псевдопорядком по оксид-ионам. Определенные по методу Вант-Гоффа значения псевдо-порядка химической стадии процесса карбогалогенирования являются целочисленными для всех составов расплавов в исследованном интервале температур, что позволяет использовать для оценки их кинетических параметров как интегральные, так и дифференциальные методы.
3. Установлено, что скорость очистки расплава от оксид-ионов уменьшается по мере увеличения сродства катионной основы расплава к оксид-ионам. Предельные концентрации оксид-ионов в очищаемых хлоридных расплавах уменьшаются примерно на порядок при возрастании температуры на 80 К. На степень очистки изученных бромидных расплавов температура мало влияет вследствие низких значений энергии активации.
4. Исходя из того, что значение энергии активации процесса карбогалогенирования определяется, главным образом, энергией связывания атома галогена в галогенирующем агенте, меньшее значение энергии активации для процесса карбобромирования объяснено значительно меньшей энергией связи Br-Br в молекуле Br₂ ($E_{Br-Br} = 190$ кДж/моль), чем энергией связи C-Cl в тетрахлорметане ($E_{C-Cl} = 284,5$ кДж/моль).
5. Результаты проведенных исследований могут использоваться для трактовки кинетических особенностей и механизмов процессов очистки других галогенидных систем в реактивной газовой среде.

ВЫВОДЫ

Проведенное политермическое исследование кинетики и степени очистки хлоридных и бромидных расплавов от кислородсодержащих примесей различными карбогалогенирующими агентами является первым систематическим циклом работ такого плана и позволяет сделать следующие выводы:

1. Зависимость концентрации оксид-ионов от времени карбогалогенирования включает три участка с соответствующими лимитирующими факторами. На начальном участке (0-7 мин) скорость основного процесса ограничивается скоростью растворения галогенирующего агента в расплаве, на втором участке лимитирующим становится процесс химического взаимодействия между галогенирующим агентом и оксид-ионами. На третьем – процесс очищения останавливается из-за того, что скорости карбогалогенирования и загрязнения расплава кислородсодержащими примесями уравниваются.
2. Средство катионной основы бромидных расплавов к оксид-ионам при 973 К увеличивается в последовательности KBr-NaBr ($pI_L = -0,21$) \rightarrow $\text{BaBr}_2\text{-KBr}$ ($pI_L = 2,02$) \rightarrow KBr-LiBr ($pI_L = 3,01$). Индексы оксоосновности бромидных расплавов ниже, чем у хлоридных аналогов, на $\sim 0,3$ ед. pI_L .
3. Константы скорости процесса карбогалогенирования зависят от степени средства катионной основы расплавов к оксид-ионам. Возрастание индексов оксоосновности хлоридных и бромидных расплавов на 3,5 порядка приводит к уменьшению значений констант скорости на 3,5-4 порядка в интервале температур 943-1023 К. Остаточная концентрация оксид-ионов в расплаве после очистки методом карбогалогенирования монотонно увеличивается при усилении кислотных свойств расплава (от $5,75 \cdot 10^{-10}$ моль·кг⁻¹ в KCl-NaCl до $5,01 \cdot 10^{-6}$ моль·кг⁻¹ в KCl-LiCl и от $1,02 \cdot 10^{-9}$ моль·кг⁻¹ в KBr-NaBr до $1,38 \cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹ в KBr-LiBr).

4. Установлено, что процесс карбогалогенирования на его среднем участке отвечает формальному кинетическому уравнению 2 порядка по оксид-ионам для всех составов расплавов и температур в интервале 943-1023 К.
5. Энергии активации процессов карбогалогенирования хлоридных расплавов находятся в интервале 170-230 кДж·моль⁻¹, а бромидных расплавов - 30-45 кДж·моль⁻¹. Такая разница энергий активации обусловлена разными энергиями связывания атома галогена в галогенирующем агенте. Пределы очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей при повышении температуры на 80 К увеличиваются примерно на порядок: от $2,29 \cdot 10^{-9}$ до $3,11 \cdot 10^{-10}$ моль·кг⁻¹ для расплава KCl-NaCl, от $9 \cdot 10^{-8}$ до $8 \cdot 10^{-9}$ моль·кг⁻¹ для расплава KCl-BaCl₂ и от $9,11 \cdot 10^{-6}$ до $1,92 \cdot 10^{-6}$ моль·кг⁻¹ для расплава KCl-LiCl.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu X. Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures / X. Liu, N. Felcher, M. Antonietti // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, № 21. - P.8237-8265.
2. Liu X. Molten salt activation for synthesis of porous carbon nanostructures and carbon sheets / X. Liu, M. Antonietti // *Carbon.* – 2014. – V. 69. - P.460-466.
3. Kamali A.R. Large-scale preparation of graphene by high temperature insertion of hydrogen in graphite / A.R. Kamali, D.J. Fray // *Nanoscale.* – 2015. – V. 7, № 26. - P.11310-11320.
4. Kamali A.R. Preparation of nanodiamonds from carbon nanoparticles at atmospheric pressure / A.R. Kamali, D.J. Fray // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, № 26. - P.5594-5597.
5. Lux H. “Sauren” und “basen” im schmelzfluss: die bestimmung der sauerstoffonen-konzentration / H. Lux // *Z. Elektrochem.* – 1939. – Bd. 45, № 4. – S. 306-309.
6. Lewis G.N. Valence and the structure of atoms and molecules / G.N. Lewis - N.Y.: S.n. – 1966. – P. 254.
7. Усанович М.И. Что такое кислоты и основания. / М.И. Усанович - Алма-Ата : Изд. АН Каз.ССР, 1953. – 71 с.
8. Рыбкин Ю.Ф. Кислотно-основное потенциометрическое титрование в расплавленном йодистом натрии / Ю.Ф. Рыбкин, В.В. Баник // *Монокристаллы и техника.* - 1974. - Харьков: ВНИИ монокристаллов. - Вып. 1, № 10. - С. 111-114.
9. Рыбкин Ю.Ф. Шкала кислотности в расплавленном хлористом калии / Ю.Ф. Рыбкин, А.С. Середенко // *Укр. хим. журн.* – 1970. – Т. 36, № 2. – С. 133-136.

-
10. Рыбкин Ю.Ф. Шкала кислотности в расплавленном хлористом калии и йодистом цезии / Ю.Ф. Рыбкин, А.С. Середенко // Укр. хим. журн. – 1974. – Т. 40, № 2. – С. 137-141.
 11. Рыбкин Ю.Ф. Шкала основности в расплавленном йодистом натрии / Ю.Ф. Рыбкин, В.В. Баник // Монокристаллы и техника. – Харьков: ВНИИ монокристаллов. – 1973. – Вып. 2, № 9. – С. 153-158.
 12. Овсянникова Н.Н. Влияние катионов на основность среды в расплавленной эвтектике NaCl-KCl / Н.Н. Овсянникова, Ю.Ф. Рыбкин // Укр. хим. журн. – 1976. – Т. 42, № 2. – С. 151-155.
 13. Combes R. Oxo-acidity and its influence on the electrochemical properties in molten mixtures of CeCl₃ and equimolar NaCl-KCl at 1000 K / R. Combes, M.N. Levelut, B. Tremillon // Electrochim. Acta. – 1978. - V. 23, № 12. – P. 1291-1295.
 14. Definition and use of an oxoacidity function Ω for the comparison of acidity levels at 1000 K of some chloride melts involved in electrometallurgic process / R. Combes, B. Tremillon, F. De Andrade [et al] // Anal. Lett. – 1982. – V. 15. – P. 1585-1600.
 15. Combes R. Oxoacidity and its influence on electrochemical properties of molten tin (II) chloride / R. Combes, M. Cadi, B. Grindre // Electrochim. Acta. – 1980. – V. 25, № 6. – P. 867-870.
 16. Cherginets V.L. Oxobasicity index as a measure of acidic properties of ionic melts: definition and methods of acidity estimation / V.L. Cherginets, O.V. Demirskaya, T.P. Rebrova // Molten salts forum. - 2000. - V. 7. - P. 163-166.
 17. Cherginets V.L. Oxoacidic properties of some Ba-based chloride melts / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova // Electrochem. Commun. - 1999. - V. 1, № 12. - P. 590-592.

-
18. Hammett L.P. A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water / L.P. Hammett, A.J. Deyrup // J. Amer. Chem. Soc. - 1932. - V. 54, № 7. - P. 2721-2739.
19. Измайлов Н.А. Современные методы и приборы для определения состава, свойств и состояния веществ : рН- и гН-метрия. / Измайлов Н.А. - Москва : ЦИНТИ, 1962. - Вып. 1. - 16 с.
20. Bates R.G. Determination of pH. Theory and practice / Bates R.G. - New York-London-Sydney : Wiley and Sons, 1964. – 435 p.
21. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах : монография / Чергинец В.Л. - Харьков : «Институт монокристаллов», 2004. – 280 с.
22. Cherginets V.L. Acid-base processes in high-temperature ionic solvents / Cherginets V.L. // Handbook of solvents. Volume 1. Properties / Ed. G. Wyruch. - Toronto, 2014. - P. 499-581.
23. Castrillejo Y. Oxoacidity reactions in equimolar molten $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ mixture at 575°C / Y. Castrillejo, A.M. Martinez, G.M. Haarberg [et al] // Electrochim. Acta. - 1997. - V. 42, № 10. - P. 1489-1494.
24. Vocage P. Proprietes oxydoreductrices et oxoacides du magnesium dans le melange $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$ (23.5%-24.5%-52% molaire) fondu a 600°C / P. Vocage, D. Ferry, G. Picard // Electrochim. Acta. - 1991. - V. 36, № 1. - P. 155-162.
25. Боярчук Т.П. Потенциометрическое исследование растворимости оксидов в расплаве эвтектической смеси хлоридов цезия, калия и натрия при 600°C / Боярчук Т.П., Хайлова Е.Г., Чергинец В.Л. - Харьков : Ин-т монокристаллов, 1991. – 14 с. – (Препринт/АН Украины, ИМК; 91-17).
26. Чергинец В.Л. Кислотные свойства хлоридных расплавов при 600°C / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, О.В. Демирская // Журн. физ. хим. - 2002. - Т. 76, № 7. - С. 1345-1347.

-
27. Шаповал В.И. Кислотно-основное титрование по Люксу в расплавленной эвтектике KCl-NaCl / В.И. Шаповал, О.Г. Циклаури // Физ. химия и электрохимия расплавленных солей и твердых электролитов. Часть 2. – Свердловск, 1973. - С. 32-33.
28. Шаповал В.И. Полярографическое поведение V_i в присутствии кислородных ионов на фоне KCl-LiCl / В.И. Шаповал, О.Ф. Перчик // Электрохимия. - 1974. - Т. 10, № 8. - С. 1241-1245.
29. Cherginets V.L. Studies of the relative acidities of some chloride melts / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova // Electrochim. Acta. - 2000. - V. 46, № 1. - P. 25-30.
30. Чергинец В.Л. Потенциометрическое изучение кислотных свойств метаванадата и тетрабората натрия в расплаве иодида натрия при 700°C / В.Л. Чергинец, В.В. Баник // Журн. физ. хим. - 1994. - Т. 68, № 1. - С. 145-147.
31. Oxoacidic properties of melts of CsCl-LiCl-YCl₃ system and features of their purification from oxide ion traces / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, T.V. Ponomarenko [et al] // J. Chem. Eng. Data. - 2011. - V. 56, № 10. - P. 3897–3901.
32. Cherginets V.L. Oxoacidic properties of potassium halide melts at 800°C / V.L. Cherginets, O.V. Demirskaya, T.P. Rebrova // Electrochem. Commun. - 2000. - V. 2, № 11. - P. 762-764.
33. Cherginets V.L. On carbonate stability in molten caesium and potassium halides / V.L. Cherginets, O.V. Demirskaya, T.P. Rebrova // J. Electroanal. Chem. - 2001. - V. 512, № 1-2. - P. 124-127.
34. Cherginets V.L. On carbonate ion dissociation in molten alkali metal halides at ≈ 800 °C / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova // J. Chem. Eng. Data. - 2003. - V. 48, № 3. - P. 463-467.
35. Чергинец В.Л. Определение индексов основности ионных растворителей «карбонатным» методом / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, О.В. Демирская //

-
- Всеукраинская конференция по аналитической химии, посвященная 100-летию Н.П. Комаря, 15 – 19 мая 2000 г.: тезисы докладов. – Харьков, 2000. - С. 52.
36. Дацько Ю. Н. Развитие методов осадительного раскисления расплава для получения монокристаллов йодида цезия с улучшенными сцинтилляционными материалами: дис... канд. техн. наук: 22.01.2014 / Дацько Юрий Николаевич. – Харьков, 2013. – 183 с.
37. Волкович А.В. Взаимодействие оксидов щелочноземельных металлов с расплавом эквимольной смеси хлоридов калия и натрия / А.В. Волкович // Расплавы. - 1991. - № 4. - С. 24-30.
38. Naumann D. Löslichkeit von Erdalkalioxiden in Alkalichloridschmelzen / D. Naumann, G. Reinhardt // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1966. - Bd. 343. - S. 165-173.
39. Чергинец В.Л. Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К / В.Л. Чергинец, В.В. Баник // Расплавы. - 1991. - № 1. - С. 66-69.
40. Растворимость оксидов щелочноземельных металлов в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl / Н.М. Барбин, А.П. Пекаръ, В.Н. Некрасов [и др.] // Расплавы. - 1992. - № 2. - С. 41-48.
41. Хайлова Е.Г. Растворимость оксидов двухвалентных металлов в эвтектическом расплаве CsCl-KCl-NaCl при 700°C / Е.Г. Хайлова, Т.А. Лысенко, В.Л. Чергинец // Журн. неорг. хим. - 1993. - Т. 38, № 1. - С. 175-179.
42. Cherginets V.L. On relative oxoacidic properties of the eutectic melt BaCl₂-KCl-NaCl (0.43:0.29:0.28) at 700°C / V.L. Cherginets, O.V. Demirskaya, T.P. Rebrova // 10th Conference “High-Temperature Material Chemistry”, April 9 - 14 2000 : abstracts. - Julich, Germany, 2000. - P. 224.

-
43. Чергинец В.Л. Растворимость оксидов в расплаве $\text{BaCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ (0,43:2,29:0,28) при 700 °С / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва // Журн. неорг. хим. - 2001. - Т. 46, № 2. - С. 344-346.
44. Чергинец В.Л. Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в эвтектическом расплаве $\text{SrCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ при 700°С / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва // Журн. физ. хим. - 2000. - Т. 74, № 2. - С. 244-246.
45. Cherginets V.L. Potentiometric studies of acidic properties of some cations in molten eutectic $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ mixture at 700°С / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova // Electrochem. Commun. - 2000. - V. 2, № 2. - P. 97-99.
46. Cherginets V.L. Studies of oxide solubilities in molten KCl-LiCl at 700°С / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova // Advances in molten salts. From structural aspects to waste processing / Ed. M.Gaune. - Escard.N.Y.:Begell-House.Inc., 1999. - P. 108-111.
47. Laitinen H.A. Electrochemical study of metallic oxides in fused LiCl-KCl eutectic / H.A. Laitinen, B.B. Bhatia // J. Electrochem. Soc. - 1960. - V. 107, № 8. - P. 705-710.
48. Пат. на корисну модель 60165 Україна, МПК (2011.01) С30В 15/00. Спосіб одержання монокристалів йодиду цезію / Т.П. Реброва, В.Л. Чергинець, Ю.М. Дацько, В.Ф. Гончаренко, В.Ю. Педаш; власник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – № u201014420, заявл. 02.12.2010, опубл. 10.06.2011, Бюл. № 11.
49. Демирская О.В. Потенциметрическое определение растворимости оксидов в бромидном расплаве при 700°С / О.В. Демирская, Е.Г. Хайлова, В.Л. Чергинец // Журн. физ. хим. - 1995. - Т. 69, № 9. - С. 1658-1660.
50. Чергинец В.Л. Влияние аниона галогенидного расплава на растворимость оксидов / В.Л. Чергинец, Е.Г. Хайлова // Укр. хим. журн. - 1996. - Т. 62, № 2. - С. 90-92.

-
51. Чергинец В.Л. Растворимость оксидов в расплаве CsI при 700°C / В.Л. Чергинец, Е.Г. Хайлова, О.В. Демирская // Журн. физ. хим. - 1997. - Т. 71, № 2. - С. 371-373.
52. Delarue G. Reaction chimiques metallant en jen les ions O^{2-} et S^{2-} dans l'eutectique LiCl-KCl fondu / G. Delarue // Bull. Soc. Chim. Fr. - 1960. - № 8. - P. 1654-1659.
53. Delarue G. Oxydation electrochimique des ions HO^- en O^{2-} dans l'eutectique LiCl-KCl fondu / G. Delarue // J. Electroanal. Chem. - 1959. - V. 1, № 1. - P. 13-25.
54. Potentiometric investigation of oxide solubilities in molten KCl-NaCl eutectic. The effect of surface area of solid particles on the solubilities / V.L. Cherginets, T.G. Deineka, O.V. Demirskaya [et al] // J. Electroanal. Chem. - 2002. - V. 531, № 2. - P. 171-178.
55. Влияние катионных кислот на процессы удаления кислородных примесей из расплава и сцинтилляционные свойства монокристаллов CsI / В.Л. Чергинец, Ю.Н. Дацько, Т.П. Реброва [и др.] // Вісник ХНУ. – X. : 2010. - № 895, Хімія. - Вип. 18, № 41. - С. 203-208.
56. Влияние концентрации кислородсодержащих примесей на люминесцентные свойства монокристаллов йодида цезия, очищенных добавками катионных кислот / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Ю.Н. Дацько [и др.] // Вісник ХНУ. – X. : 2011. - № 976, Хімія. - Вип. 20, № 43. – С. 121-128.
57. On luminescence properties of CsI crystals scavenged by Mg^{2+} / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko [et al] // Mater. Lett. – 2011. – V. 65, № 15-16. – P. 2416–2418.
58. Luminescent properties of CsI single crystals grown from the melt treated by EuI_2 / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko [et al] // Cryst. Res. Technol. – 2012. – V. 47, № 6. – P. 684–688.

-
59. Kinetics of luminescence of CsI single crystals scavenged by Y^{3+} / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko [et al] // Cryst. Res. Technol. – 2013. – V. 48, № 1. – P. 16–21.
60. Cherginets V.L. On the solubilities of metal oxides in ionic melt 2CsBr·KBr at 700°C / V.L. Cherginets, E.G. Khailova, O.V. Demirskaya // Electrochim. Acta. - 1996. - V. 41, № 3. - P. 463-467.
61. Растворимость оксидов цинка и кадмия в расплаве CsI при 700 °С / Т.П. Реброва, В.Л. Чергинец, Ю.Н. Дацько [и др.] // Журн. неорг. хим. - 2010. - Т. 55, № 7. - С. 1224-1226.
62. On the behavior of europium oxocompounds in molten CsI / V.L. Cherginets, K.N. Belikov, Yu.N. Datsko [et al] // Functional Materials. - 2010. - V. 17, № 3. - P. 334-339.
63. Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko [et al] // J. Chem. Eng. Data. - 2010. - V. 55, № 12. - P. 5696-5700.
64. On some regularities of metal oxide solubility in molten CsI at T=973K / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko [et al] // J. Chem. dyn. - 2011. - V. 43, № 8. - P. 1252-1255.
65. Deanhardt M.L. Solubility products of metal oxides in molten salts by coulometric titration of oxide ion through zirconia electrode / M.L. Deanhardt, K.H. Stern // J. Electrochem. Soc. - 1981. - V. 128, № 12. - P. 2577-2582.
66. Deanhardt M.L. Solubility of yttrium oxide in Na₂SO₄ and NaCl melts / M.L. Deanhardt, K.H. Stern // J. Electrochem. Soc. - 1982. - V. 129, № 10. - P. 2228-2232.
67. Финкельштейн Д.Н. Чистота вещества. / Д.Н. Финкельштейн. - М. : Атомиздат, 1975. - 224 с.

-
68. Заславський Б.Г. Технологічні основи вирощування лужногалоїдних сцинтиляційних монокристалів із розплавів зі змінною геометрією вільної поверхні : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук : спец. 05.02.01 – «Матеріалознавство» / Б.Г. Заславський. – Харків, 2005. - 36 с.
69. Zaslavsky B.G. Distinctive features of automated pulling of large scintillation alkali iodides single crystals without oxygen-containing impurities / B.G. Zaslavsky // J. Cryst. Growth. - 2000. - V. 18, № 2. - P. 277-281.
70. Патент 102492, Україна, МПК (2013.01) С30В 15/04, С30В 13/08, С30В 29/12, С01D 3/00, С01D17/00. Спосіб одержання монокристалів йодиду цезію (варіанти) / Реброва Т.П., Чергинець В.Л., Дацько Ю.М. [та ін.]; власник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – № а201209561, заявл. 06.08.2012, опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13.
71. Cherginets V.L. Chemistry of deoxidization processes in molten ionic halides. / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova. – U.S.A. : Lambert Academic Publishing, 2014. - 187 p.
72. Свойства неорганических соединений. Справочник / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И.В. Василькова [и др.] – Л. : Химия, 1983. – 392с.
73. Химическая энциклопедия: в 5 т. : Даффа-Меди / редкол. Кнунянц И. Л. [и др.]. – Т. 2. – М. : Советская энциклопедия. – 1990. – 671 с.
74. Химическая энциклопедия: в 5 т. : А-Дарзана / редкол. Кнунянц И. Л. [и др.]. – Т. 1. – М. : Советская энциклопедия. – 1988. – 671 с.
75. Химическая энциклопедия: в 5 т. : Меди-Полимерные / редкол. Кнунянц И. Л. [и др.]. – Т. 3. – М. : Большая Российская энциклопедия. – 1992. – 639 с.
76. Химическая энциклопедия: в 5 т. : Полимерные-Трипсин / редкол. Зефиоров Н.С. [и др.]. – Т. 4. – М. : Большая Российская энциклопедия. – 1995. – 639 с.

-
77. Химическая энциклопедия: в 5 т. : Триптофан-Я / редкол. Зефиров Н. С. [и др.]. – Т. 5. – М. : Большая Российская энциклопедия. – 1998. – 781 с.
78. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. / G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot [et al] // Nucl. Phys. A. -2003. – V. 729, № 1. – P. 3–128.
79. Rosenberger F. Purification of alkali halides / F. Rosenberger // *Ultrapurity methods and Techniques*. – N.Y., 1972. -№3. – 70 p.
80. Growth and evaluation of high purity KCl crystals / C. Butler, J.R. Russel, R.B. Quincy [et al.] // *J. Chem. Phys.* - 1966. - V. 45, № 6. - P. 968-971.
81. Ecklin D. Fonte zonalli et analyse de purete dans les iodures alkalins / D. Ecklin // *Helv. Chim. Acta.* - 1967. - V. 50, № 6. - P. 1107-1119.
82. Peech J.M. Preparation of pure alkali halide crystals and some of their properties / J.M. Peech, D.A. Bower, R.O. Rohl // *J. Appl. Phys.* – 1967. - V. 38, № 5. – P. 2166-2171.
83. Gross U. Zone purification alkali iodides / U. Gross // *Mat. Res. Bull.* – 1970. - V. 5, № 2. - P. 117-128.
84. Плоом Л.А. Радиационное окрашивание и термостимулирование люминесценции KCl повышенной чистоты / Л.А. Плоом // *Труды ин-та физики и астрономии АН ЭССР*. – Тарту : ИФА АН ЭССР, 1975. - Т.43. - С. 81-89.
- 85 . Пат. 05/645866 США, Int. Cl. C30B 15/00 (20060101); C30B 11/00 (20060101); B01J 017/08; C01D 003/20. Reactive atmosphere crystal growth method / Ricardo C. Pastor, Antonio C. Pastor; заявитель и владелец Huges Aircraft Company. – № 1978/4076574; опубл. 02.28.78.
86. Пат. 62-225238 Япония, Int. Cl. C30B 29/10. Production of pure cesium iodide scintillator crystal / Shiro Sakuragi, Satoru Hashimoto; заявитель и владелец UNION MATERIAL KK+, – № 64-069600; заявл. 10.09.87; опубл. 15.03.89.

-
87. Пат. 23706А Україна, МПК (2006), B01J 19/08 (2006.01), C01D 3/00. Спосіб одержання монокристалів йодиду цезію / С.К. Бондаренко, Л.В. Ковальова, О.М. Кудін [та ін.]; заявник та власник СП "АМКРИС-ЕЙЧ, ЛТД.". - № 96114247; заявл. 18.11.96; опубл. 16.06.98. – 2 с.
88. Flood H. The acidic and basic properties of oxides. I. Acid-base definitions / H. Flood, T. Forland // Acta Chem. Scand. - 1947. - V. 1. - P. 592-604.
89. Flood H. The acidic and basic properties of oxides. II. The thermal decomposition of pyrosulphates / H. Flood, T. Forland // Acta Chem. Scand. - 1947. - V. 1. - P. 781-789.
90. Flood H. The acidic and basic properties of oxides. III. Relative acid-base strengths of some polyacids / H. Flood, T. Forland, B. Roald // Acta Chem. Scand. - 1947. - V. 1. - P. 790-798.
91. Burkhardt W.J. The solubility of water in molten mixtures of LiCl and KCl / W.J.Burkhardt, J.D. Corbett // J. Amer. Chem. Soc. - 1957. - V. 79, № 24. - P. 6361-6363.
92. Пирогова Н. И. Получение безводного иодистого лития / Н. И. Пирогова, Б. В. Эршлер // Журн. прикл. хим. – 1956. – Т. 29, № 7. – С. 1128–1129.
93. Танаев И. В. О получении безводного иодистого лития / И. В. Танаев, С. М. Петушкова, Г. В. Шпинаева // Журн. неорган. хим. – 1958. – Т. 3, Вып. 5. – С. 1071–1074.
94. О синтезе безводного иодистого лития / С. М. Архипов, В. И. Михеева, А. Е. Прунцев [и др.] // Журн. неорган. хим. – 1976. – Т. 21, Вып. 5. – С. 1173–1176.
95. Демидов А. И. Обезвоживание кристаллогидрата иодида лития / А. И. Демидов, П. В. Гаврилов // Журн. прикл. хим. – 1998. – Т. 71, Вып. 8. – С. 1249–1252.

-
96. Taylor R. Preparation of water-free lanthanide halides / R. Taylor // Chem. Rev. - 1962. - V. 62, № 6. - P. 503-511.
97. Плоом Л.А. Определение щелочности и получение монокристаллов KCl и KBr с пониженным содержанием кислородсодержащих примесей / Л.А. Плоом, Н.И. Гиндина, Г.А. Яансон // Проблемы чистоты и совершенства ионных кристаллов. – Тарту : ИФА АН ЭССР, 1969. - С. 38-44.
98. Баник В.В. Синтез CaI_2 высокой чистоты и выращивание монокристаллов / В.В. Баник, Н.И. Давиденко, Ю.А. Нестеренко // Физика и химия твердого тела. – Харьков : ВНИИ монокристаллов, 1983. - № 10. - С. 139-141.
99. Демирская О.В. Оценка эффективности различных путей очистки хлорида калия от кислородсодержащих примесей / О.В. Демирская, Ю.А. Нестеренко // Физика и химия кристаллов. – Х. : ВНИИ монокристаллов, 1977. – С. 155–159.
100. Lebl M. Entfernung von Sauerstoff-heltigen Anionen aus Alkalihalogeniden / M. Lebl, J. Trnka // Z. Phys. – 1965. – V. 186, № 2. – P. 128–136.
101. Рыбкин Ю. Ф. Очистка хлоридов щелочных металлов и метод контроля ее с помощью электролитической ячейки с твердым электролитом / Ю. Ф. Рыбкин, О. В. Демирская // Монокристаллы и техника. – Х. : ВНИИ монокристаллов, 1974. – Т. 1, № 10. – С. 115–118.
102. Pastor R. C. Crystal growth in a reactive atmosphere / R. C. Pastor, A. C. Pastor // Mater. Res. Bull. – 1975. – V. 10, № 1. – P. 117–124.
103. Pastor R. C. Solid solutions of metal halides under a reactive atmosphere / R. C. Pastor, A. C. Pastor // Mater. Res. Bull. – 1976. – V. 11, № 10. – P. 1043–1050.

-
104. Агулянский А. И. К вопросу очистки некоторых галогенидов щелочных металлов / А. И. Агулянский, П. Т. Стангрит // Журн. прикл. химии. – 1977. – Т. 10, № 7. – С. 1201–1204.
105. Баник В. В. Очистка хлорида лития и эвтектики LiCl-KCl от кислородсодержащих примесей / В. В. Баник, В. Л. Чергинец // VII Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных элементов, 1987 г. : тезисы докладов – Апатиты, 1988. – С. 116–117.
106. Пат. 3969491 США, Int.Cl. C01D 3/20 (20060101); C01D 3/00 (20060101); H01S 3/08 (20060101); C01D 003/14 (); C01D 003/20 (); C01D 003/04 (); C01D 003/10 . Purification of alkali metal chlorides and bromides / Ricardo C. Pastor, Arthur J. Timper; заявитель и владелец Hughes Aircraft Company. – № 05/605697 ; заявл. 18.08.75 ; опубл. 13.07.76.
107. Пат. 201386 СССР, МПК: C07C 17/26, C07C 21/12. Метод получения тетрахлорэтилена / А.Ф. Кузнецов, Г.Ф. Пехов. - №1034721/23-26; заявл. 21.10.65; опубл. 08.09.67.
108. Пономаренко Т.В. Особенности очистки хлоридных расплавов различными хлорирующими агентами / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко // Вісник ХНУ. – Х. : 2012. - №1026. Хімія. – Вип.21, № 44. – С. 313-318.
109. Пономаренко Т.В. Особенности поведения расплавов системы CsCl-LiCl-YCl₃ в реактивной газовой среде / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко // Вісник ХНУ. – Х. : 2011. - № 976, Хімія. – Вип. 20, № 43. – С. 114-120.
110. Тютюнникова Т.В. Очистка хлористого калия от кислородсодержащих примесей продуктами пиролиза четыреххлористого углерода / Т.В. Тютюнникова, О.М. Смирнова, А.Н. Кисломед // Получение и исследование монокристаллов. – Х. : ВНИИ монокристаллов, 1978. – С. 121–122.

-
111. А. с. 308772 СССР, В 01 С 01 К 1/00. Электролитическая ячейка / Ю.Ф. Рыбкин, А.С. Середенко. - № 1380226/23-26; заявл. 25.11.69, опубл.8.09.71.
112. Littlewood R. A reference electrode for electrochemical studies in fused alkali chlorides at high temperatures / R. Littlewood // *Electrochim. Acta.* – 1961. – V. 3, № 4. – P. 270–278.
113. Доерфель К. Статистика в аналитической химии / К. Доерфель. – М. : Мир, 1969. – 248 с.
114. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под ред. Б. П. Никольского. – второе изд., переработанное и дополн. – Л. : Химия, 1987. – 880 с.
115. Чергинец В.Л. Особенности работы газовых кислородных электродов в хлоридных расплавах / В.Л. Чергинец // *Электрохимия.* - 1999. - Т. 35, № 5. - С. 569-572.
116. Хайлова Е.Г. Растворимость оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук : 02.12.94 / Хайлова Елена Геннадьевна. – Х., 1994. – 104 с.
117. Чергинец В.Л. Результаты исследования растворимости оксидов в эквимолярной смеси хлоридов натрия и калия (при 700 °С) / В.Л. Чергинец, В.В. Баник, А.Б. Бланк - Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1990. – 15 с. (Препринт/АН Украины, ИМК; 90-3).
118. Чергинец В.Л. Кислотно-основные равновесия в хлоридных расплавах: дис. ... канд. хим. наук : 13.09.1991 / Чергинец Виктор Леонидович. – Х., 1991. - 182 с.
119. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten salts. A consideration of potentiometric studies / V.L. Cherginets // *Electrochim. Acta.* - 1997. - V. 42, № 10. - P. 1507-1514.

-
120. Чергинец В.Л. Шкалы кислотности ионных растворителей на основе галогенидов щелочных металлов / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва // ДАН. - 2004. - Т. 394, № 4. - С. 506-509.
121. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB. Part I. Fundamental principles // J. Chem. Educ. - 1968. - V. 45, № 9. - P. 581-587.
122. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB. Part II. Underlying theories // J. Chem. Educ. - 1968. - V. 45, № 10. - P. 643-648.
123. Голиков Г.А. Руководство по физической химии: учеб. пособие [для хим.-технол. спец. вузов] / Г.А. Голиков. – М. : Высш. Шк., 1988. - С. 254-264.
124. Высшая математика: учебник [для ВУЗов] / ред. В.С. Шипачев. - 7-е изд., стер. - М., 2005. - 479 с.
125. Стромберг А.Г. Физическая химия: учеб. [для хим.-технол. спец. вузов] / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
126. Чергинец В.Л. Кислотные свойства дихромат-иона, оксидов молибдена (VI) и вольфрама (VI) в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 K/ В.Л. Чергинец, В.В. Баник // Расплавы. - 1991. - № 2. - С. 118-120.
127. Combes R. Mesure de pO^{2-} au moyen d'une electrode a membrane de zircone stabilisee et determination potentiometrique de constantes d'equilibre d'echarge de O^{2-} dans le melange equimolaire NaCl--KCl fondu / R. Combes, J. Vedel, B. Tremillon // Electrochim.Acta. - 1975. - V. 20, № 3. - P. 191-200.
128. Cherginets V.L. Potentiometric studies of oxoacidity in ionic halide melts based on mere acidic cations / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova // Proc. 50th ISE meeting, September 5-10, 1999, Pavia (Italy) : abstracts – Pavia, 1999. - № 6-3A-O.

-
129. Чергинец В.Л. Получение и сцинтилляционные свойства монокристаллов на основе сложных галогенидов цезия и стронция, активированных европием / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Н.В. Реброва [и др.] // III Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», 19-23 ноября, 2012: тезисы докл., - Дубна, 2012. - С. 26-27.
130. Люминесцентные свойства монокристаллов йодида цезия, полученных из расплавов, очищенных методами осадительного раскисления / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Ю.Н. Дацько [и др.] // 2nd International Conference Applied Physico-Inorganic Chemistry, September 23-26, 2013, Sevastopol : abstracts. - Simferopol: DIP, 2013. - P. 128-129.
131. Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium-oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides / Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo, A.M. Martinez // J. Electroanal. Chem. – 2002. – V. 522, № 2. – P. 124-140.
132. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar CaCl₂-NaCl melt at 550 °C / Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado [et al] // J. Electroanal. Chem. – 2003. – V. 545, № SUPPL. – P. 141-157.
133. Scintillation properties of LaBr₃:Ce³⁺ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators / E.V.D. Van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk [et al] // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 2002. – V. 486, № 1-2. – P. 254-258.
134. Borade R. Scintillation properties of CsBa₂Br₅:Eu²⁺ / R. Borade, E. Bourret-Courchesne, S. Derenzo // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 2011. – V. 652, № 1. – P. 260-263.

-
135. BaBrI:Eu²⁺, a new bright scintillator / E. Bourret-Courchesne, G. Bizarri, S.M. Hanrahan [et al] // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 2010. – V. 613, № 1. – P. 95-97.
136. Crystal growth and scintillation properties of CsCaBr₃:Eu²⁺ (CsCa_{1-x}Eu_xBr₃, 0 ≤ x ≤ 0.08) / A.Yu. Grippa, N.V. Rebrova, T.E. Gorbacheva [et al] // J. Cryst. Growth. – 2013. – V. 371. – P. 112-116.
137. Wide-dynamic-range, fast-response CBr₄ doping system for molecular beam epitaxy / Chang Y.-C., Zheng Y., English J.H. [et al] // J. Vac. Sci. Technol. – 2010. – V. 28, № 3. – P. C3F10-C3F15.
138. Краткий справочник физико-химических величин // [под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой]. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.
139. Степин Б.Д. Методы получения особо чистых неорганических веществ / Б.Д. Степин, И.Г. Горштейн, Г.З. Блюм. - Л. : Химия, 1969. - 480 с.
140. Девярых Г.Г. Глубокая очистка веществ / Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. - М. : Высшая школа, 1990. - 192 с.

СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ

- A1. Особенности кинетики карбохлорирования расплава KCl-LiCl / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва // Вопросы химии и хим. технологии. - 2013. - № 2. - С. 138-141.
- A2. Науменко В.А. Растворимость оксидов марганца(II) и никеля в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва // Вопросы химии и хим. технологии. - 2014. - № 2. - С. 41-44.
- A3. Влияние кислотности хлоридного расплава на кинетику процесса карбогалогенирования / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва // Вісник ХНУ. - 2013. - № 1085, Хімія. - Т. 22, № 45. - С. 113-118.
- A4. Особенности карбогалогенирования расплава KBr-NaBr / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И.Вернадского. Серия: биология, химия. - 2013. - Т. 26, № 4. - С. 407-413.
- A5. Науменко В.А. Растворимость оксидов металлов в расплаве эквимольной смеси KBr-NaBr при 973 К / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, В.А. Науменко // Журн. физ. хим. - 2014. - Т. 88, № 9. - С. 1345-1347.
- A6. Науменко В.А. Растворимость оксидов в расплаве эвтектики KBr-BaBr₂ (0,495:0,505) при 973 К / Т.П. Реброва, В.А. Науменко, В.Л. Чергинец // Журнал неорганической химии. - 2014. - Т. 59, № 4. - С. 534-537.
- A7. Naumenko V.A. On metal oxide solubilities in some molten alkali metal bromides at T=973 K / V.L. Cherginets, V.A. Naumenko, T.P. Rebrova // The Journal of Chemical Thermodynamics. - 2014. - V.74. - P. 216-220.
- A8. Interaction of oxide species with CCl₄ in liquid BaCl₂-KCl (0.26:0.74) / V.L. Cherginets, V.A. Naumenko, T.P. Rebrova, T.V. Ponomarenko // Physics and Chemistry of Liquids. - 2015. - V. 53, № 2. - P. 193-199.
- A9. Polythermal investigation of course of molten ionic bromide deoxidation by action of 'bromine +carbon' red-ox pair / V.L. Cherginets, V.A. Naumenko,

-
- T.P. Rebrova, T.V. Ponomarenko, Yu.N. Datsko // RSC Adv. – 2014. – V. 4, № 95. - P. 52915-52919.
- A10. Политермическое исследование процесса карбогалогенирования расплава эвтектики KBr-LiBr (0,4:0,6) / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва // Вісник ХНУ. – 2014. - №1123, Хімія. - Т. 23, № 46. - С. 32-38.
- A11. Политермическое исследование процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KBr-BaBr₂ / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва // Расплавы. - 2014. - №5. - С. 30-36.
- A12. Study of carbohalogenation process in molten KCl-NaCl equimolar mixture / V.L. Cherginets, V.A. Naumenko, T.P. Rebrova, T.V. Ponomarenko, E.Yu. Bryleva // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2015. – V. 116, № 2. – P. 327-337.
- A13. Naumenko V.A. Oxoacidity scale of molten ionic chlorides and bromide / V.L. Cherginets, V.A. Naumenko, T.P. Rebrova // Fluid Phase Equilibria. – 2015. – V. 401. – P. 77-81.
- A14. Особенности протекания процесса очистки расплавов на основе хлоридов щелочных металлов в реактивной газовой среде / Т.П. Реброва, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, В.Л. Чергинец // Конференция стран СНГ по росту кристаллов, 1-5 октября, 2012 г.: тезисы докладов. – Харьков: НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, 2012. - С. 182.
- A15. Особенности обработки хлоридных расплавов с различной кислотностью продуктами пиролиза тетрахлорметана / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко // 16 Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», 16-20 сентября, 2013 г.: тезисы докладов. - Екатеринбург: Из-во Уральск. ун-та, 2013. - С. 375.

- A16. Политермическое исследование процессов карбогалогенирования некоторых хлоридных расплавов / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко // 2nd International Conference Applied Physico-Inorganic Chemistry, September 23-29, 2013 : abstracts. - Simferopol: DIP, 2013. - С. 20-21.
- A17. Особенности процесса карбогалогенирования расплава $\text{BaBr}_2\text{-KBr}$ / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко // 11 Всеукраинская конференция молодых ученых и студентов по актуальным вопросам химии, 14-18 апреля, 2014 г.: тезисы докладов. - Харьков: Эксклюзив, 2014г. - С. 48.
- A18. Науменко В.А. Кислотные свойства расплавов на основе смесей бромидов щелочных и щелочноземельных металлов при 973 К / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня, 2014 р.: тези доповідей. - Одеса, 2014. - С. 242.
- A19. Политермическое исследование процесса карбогалогенирования расплава эвтектики KBr-LiBr / Т.П. Реброва, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, В.Л. Чергинец // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня, 2014 р.: тези доповідей. - Одеса, 2014. - С. 260.
- A20. Особенности процесса карбогалогенирования бромидных расплавов / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015», 20-22 квітня 2015 р.: тези доповідей. - Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2015. - С. 163.
- A21. Особенности процесса карбогалогенирования хлоридных и бромидных расплавов / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко // VII Електрохімічний з'їзд. Сучасні проблеми електрохімії: освіта,

наука, виробництво, 21-25 вересня, 2015 р.: тези доповідей. – Харків:
НТУ «ХП», 2015. - С. 227.