

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

НАУМЕНКО В'ЯЧЕСЛАВ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 544.351.33-143:544.6.076.327

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ ВИДАЛЕННЯ ОКСИГЕНВМІСНИХ  
ДОМШОК ІЗ РОЗТОПІВ ХЛОРИДІВ І БРОМІДІВ ДЕЯКИХ  
S-ЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДОМ КАРБОГАЛОГЕНУВАННЯ

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті скінтіляційних матеріалів Національної академії наук України, м. Харків

Науковий керівник – доктор хімічних наук, професор  
Чергинець Віктор Леонідович,  
Інститут скінтіляційних матеріалів НАН України  
завідувач відділу синтезу скінтіляційних матеріалів

Офіційні опоненти – доктор хімічних наук, професор,  
Калугін Володимир Дмитрович  
Національний університет цивільного захисту України  
професор кафедри спеціальної хімії та хімічної техно-  
логії

кандидат хімічних наук  
Пшеничний Роман Миколайович  
Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України  
старший викладач

Захист відбудеться «24» березня 2017 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України (61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий «10» лютого 2017 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук, доцент \_\_\_\_\_

О.В. Кириченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розтопи на основі галогенідів лужних та лужноземельних металів знаходять широке застосування у науці та техніці для отримання активних металів, тугоплавких сполук у вигляді порошків та покриттів, оптичних галогенідних монокристалів різноманітного використання та ін. Функціональні характеристики цих матеріалів значною мірою залежать від вмісту у ростових розтопах домішок, особливо оксигенвмісних (ОВД).

Галогенідні іонні розтопи знаходять застосування як розчинники при проведенні електрохімічних процесів: високотемпературного електрохімічного синтезу, електрохімічного виділення активних металів, отримання сплавів та дисперсних карбонових матеріалів. При цьому катіони металів, що беруть участь у електродних процесах, взаємодіють з домішковими оксидіонами, це призводить до зниження рівноважних концентрацій деполаризаторів у розтопі та виходу продукту за струмом і його забруднення оксидами.

Таким чином, очищення від ОВД є важливим етапом підготовки галогенідних розтопів до технологічних процесів. Видалення ОВД здійснюється за допомогою гетерогенних процесів, що приводять до утворення або твердих (осаджувальне розкислення), або газоподібних (обробка у реактивному газовому середовищі) продуктів. Перший метод є достатньо простим, однак його застосування суттєво обмежується тим, що продукти розкислення знаходяться у рівновазі з розтопом у процесі його подальшого застосування та при певних умовах (підвищена спорідненість катіонної основи розтопу, що очищується, до оксид-іонів) можуть бути джерелом його подальшого забруднення.

Метод обробки розтопів з видаленням ОВД у реактивне газове середовище має суттєву перевагу перед осаджувальним розкисленням з точки зору агрегатного стану оксигенвмісних продуктів очистки, оскільки газоподібні компоненти можуть бути легко видаленні з системи струмом інертного газу.

Одним з найбільш зручних та простих у використанні методів очищення галогенідних розтопів від ОВД є карбогалогенування – обробка розтопів парою «карбон + галоген» або продуктами піролізу галогензаміщених вуглеводнів. Можливості очищення від ОВД визначаються міцністю утримання оксид-іонів катіонною основою розтопу, тобто, його кислотними властивостями за Луксом-Флудом. Знання відповідних кількісних характеристик розтопу дає можливість завбачити необхідний час обробки та межі очищення розтопу. Проте для більшості галогенідних розтопів параметри, що характеризують ступінь спорідненості їх катіонної основи до оксид-іонів, невідомі.

Іншим суттєвим фактором, що визначає ефективність очищення, є температура обробки. Відомо, що швидкість хімічних реакцій підвищується з температурою у відповідності з енергією активації. Однак до теперішнього часу кінетичні параметри процесу карбогалогенування розтопів в реактивному газовому середовищі не вивчалися, незважаючи на їх важливість як для теоретичних досліджень, так і для розробки технологічних процесів у розтопах. Вищевикладене й обумовлює актуальність даної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Проведення фізико-хімічних досліджень розтоплених солей передбачено планами Наукової ради НАН України по проблемі «неорганічна хімія». Робота виконувалась у межах відомчого замовлення НАН України (проекти «Фрагмент» - «Отримання та сцинтиляційні властивості активованих галогенідних сцинтиляторів на основі розмірно-скомпенсованих систем» (2013-2015 рр., № держреєстрації 0113U001834), «Бішофіт-2» - «Дослідження впливу різних типів очищаючих добавок на вміст кисневих домішок у монокристалах CsI та їх сцинтиляційні властивості» (2012 р., № держреєстрації 0112U001896)), конкурсного проекту «Нові засоби, середовища та реагенти для пробо підготовки та розробки новітніх методик аналізу об'єктів довкілля та техногенних об'єктів» (2016-2018 рр., № держреєстрації 0116U000836).

**Метою роботи є** виявлення кінетичних особливостей процесів карбогалогенування у розтопах хлоридів і бромідів s-елементів, катіонна основа яких має різну спорідненість до оксид-іонів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **задачі**:

- визначити добутки розчинності оксидів металів складу MeO у розтопах KBr-NaBr, KBr-LiBr та BaBr<sub>2</sub>-KBr для побудови шкали відносної кислотності бромідних розтопів;
- потенціометричним методом дослідити процеси карбогалогенування хлоридних (KCl-NaCl, KCl-LiCl, BaCl<sub>2</sub>-KCl) та бромідних (KBr-NaBr, KBr-LiBr і BaBr<sub>2</sub>-KBr) розтопів у інтервалі температур 943-1023 К і визначити кінетичні параметри хімічної стадії процесу;
- визначити залежність отриманих кінетичних параметрів процесу карбогалогенування хлоридних (KCl-NaCl, KCl-LiCl, BaCl<sub>2</sub>-KCl) та бромідних (KBr-NaBr, KBr-LiBr і BaBr<sub>2</sub>-KBr) розтопів від спорідненості їх катіонної основи до оксид-іонів.

**Об'єктом дослідження є** взаємодія розчинів оксид-іонів у галогенідних розтопах з галогенуючим реактивним газовим середовищем.

**Предмет дослідження:** кінетика реакцій оксид-іонів з галогенуючими агентами у хлоридних (обробка CCl<sub>4</sub>) та бромідних (обробка Br<sub>2</sub>+C) розтопах на основі солей лужних та лужноземельних металів.

**Методи досліджень:** пряме осаджувальне титрування та зворотне окисно-відновне титрування з потенціометричним контролем концентрації оксид-іонів, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вперше встановлені основні закономірності процесів карбогалогенування хлоридних (KCl-NaCl, BaCl<sub>2</sub>-KCl, KCl-LiCl) та бромідних (KBr-NaBr, BaBr<sub>2</sub>-KBr, KBr-LiBr) розтопів в інтервалі температур 943-1023 К.

1. Вперше встановлено, що карбогалогенування галогенідних розплавів складається з трьох стадій. На першій загальна швидкість лімітується швидкістю розчинення галогенуючого агенту у розтопі. На другій стадії, при низьких концентраціях оксид-іонів, лімітуючим є процес хіміч-

ної взаємодії. На третій стадії концентрація оксид-іонів у розтопі є постійною, оскільки швидкості очищення розтопу та забруднення його оксигенвмісними домішками з газу-носію та конструкційних матеріалів комірки зрівнюються.

2. Показано, що в міру збільшення спорідненості катіонної основи розтопів до оксид-іонів ефективність їх розкислення методом карбогалогенування знижується: константи швидкості реакції карбогалогенування монотонно зменшуються, а залишкова концентрація оксид-іонів монотонно підвищується.
3. За допомогою інтегральних (підстановки та графічного) та диференційного (Вант-Гоффа) методів доведено, що реакція хімічної взаємодії галогенуючого агенту з ОВД має другий псевдопорядок за оксид-іонами для всіх досліджених розтопів.
4. Досліджено поведінку оксидів та методом розчинності вперше визначені індекси оксоосновності  $pI_L$  розтопів  $KBr-NaBr$ ,  $BaBr_2-KBr$  і  $KBr-LiBr$  при 973 К. Встановлено, що індекси оксоосновності бромідних розтопів на  $\sim 0,3$  од.  $pI_L$  нижчими, аніж у хлоридних аналогів з однаковим катіонним складом.
5. Визначено енергії активації процесів карбогалогенування та термодинамічні параметри утворення активованого комплексу для хлоридних та бромідних розтопів.

#### **Практична значимість отриманих результатів.**

1. Результати кінетичних досліджень дозволяють оцінювати необхідний час обробки та прогнозувати ступінь межі очищення галогенідних розтопів в залежності від їх індексів оксоосновності та температури обробки.
2. Отримані результати можуть бути використані як вихідний матеріал для подальших прикладних досліджень по розкисленню галогенідних розтопів.

**Особистий внесок автора.** Особистий внесок автора полягає у розробці плану досліджень та методики проведення експериментів, синтезі та підготовці реагентів, проведенні потенціометричних досліджень та обробці експериментальних даних. Дослідження розчинності оксидів у розтопах проведені разом з с.н.с., к.х.н. Т.П. Ребровою; кінетики – з с.н.с., к.х.н. Т.П. Ребровою та к.х.н. Т.В. Пономаренко. Аналіз твердих зразків розтопів на вміст Алюмінію виконаний к.х.н. К.Ю. Брильовою.

Постановка задач досліджень, обговорення результатів та формулювання висновків і узагальнень проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. В.Л. Чергинцем.

**Апробація роботи.** Основні результати роботи були представлені на Конференції країн СНГ по вирощуванню кристалів (Харків, 2012), 2<sup>nd</sup> International Conference Applied Physico-Inorganic Chemistry (Севастополь, 2013), 16 Російській конференції (з міжнародною участю) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Єкатеринбург, 2013), 11

Всеукраїнській конференції молодих вчених і студентів по актуальним питанням хімії (Харків, 2014), XIX Українській конференції по неорганічній хімії за участю закордонних вчених (Одеса, 2014), VII Всеукраїнській науковій конференції студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015» (Харків, 2015), VII Українському електрохімічному з'їзді (Харків, 2015).

**Публікації.** Основний зміст роботи відображено у 21 науковій публікації: 13 статтях у спеціалізованих наукових виданнях, з них 7 представлені у наукометричній базі даних Scopus, та 8 тезах доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Роботу викладено на 147 с., вона складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку цитованих літературних джерел (141 найменування) та списку авторських публікацій, містить 34 рисунка та 42 таблиці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та основні задачі дослідження, наведено наукову новизну отриманих результатів та їх практичне значення, а також відомості про апробацію роботи та публікації автора.

**Перший розділ** дисертації присвячено аналітичному огляду літературних даних і обґрунтуванню актуальності теми роботи. Проаналізовано сучасний стан робіт з проблеми очищення галогенідних розтопів від ОВД, розглянуто методи очищення, їх переваги та недоліки і зроблено висновок про доцільність дослідження кінетичних особливостей методу карбогалогенування.

В **другому розділі** наведено опис техніки експерименту, способів підготовки матеріалів та реагентів і основних методів визначення параметрів перебігу процесів за участю ОВД у галогенідних розтопах.

У **третьому розділі** представлено експериментальні дані з визначення індексів оксоосновності бромідних розтопів методом розчинності.

Оскільки кінетичні параметри процесів очистки галогенідних розтопів від ОВД в значній мірі залежать від кислотних властивостей розтопів за Луксом-Флудом (спорідненості їх катіонної основи до оксид-іонів):



(де  $A$  і  $B$  – узагальнені позначення кислоти і основи, відповідно) було оцінено відповідні параметри для розтопів  $KBr-NaBr$ ,  $BaBr_2-KBr$  та  $KBr-LiBr$ .

Кількісно ступінь забруднення розтопу ОВД можна охарактеризувати за допомогою рівноважної концентрації (або молярності) оксид-іонів  $c_{O^{2-}}$  ( $m_{O^{2-}}$ ) у розтопі, або її показника  $pO$ :

$$pO \equiv -\lg m_{O^{2-}}. \quad (2)$$

Для кількісної оцінки спорідненості катіонної основи розтопів до оксид-іонів у роботі використано індекс оксоосновності  $pI_L$ , що є концентраційним аналогом первинного ефекту середовища для оксид-іонів,  $-\lg \gamma_{O^{2-}}$ .

Суть методу розчинності полягає у порівнянні показників добутків розчинності оксиду у еталонному та досліджуваному розтопі:

$$pI_L = pK_{s,MeO,L} - pK_{s,MeO}^* \quad (3)$$

де  $pK_{s,MeO,L}$  – відноситься до досліджуваного розтопу,  $pK_{s,MeO}^*$  – до еталонного розтопу. За еталонного було обрано розтоп еквімолярної суміші KCl-NaCl. При визначенні індексів оксоосновності було прийнято нетермодинамічне допущення про однаковий склад і міцність комплексів, що утворюються катіонами, які входять до складу оксиду, з аніонною основою всіх досліджених розтопів незалежно від їх катіонного складу.

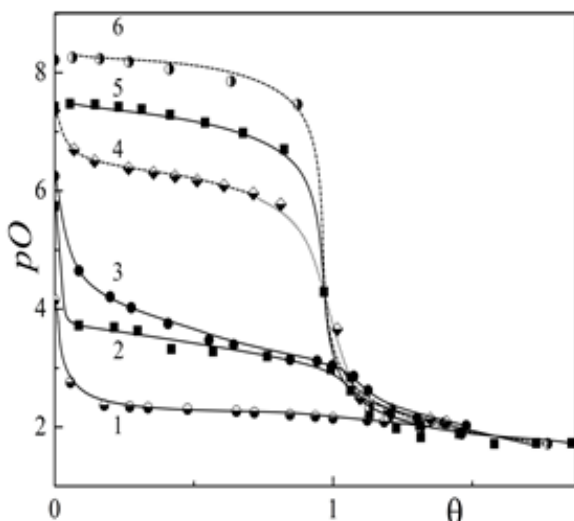


Рис. 1 Залежність  $pO$  від  $\theta$  ( $m_{O^{2-}}^0 - m_{Me^{2+}}^0$ ) при титруванні катіонів у розплаві KBr-NaBr: 1 –  $Sr^{2+}$ , 2 –  $Ca^{2+}$ , 3 –  $Pb^{2+}$ , 4 –  $Mn^{2+}$ , 5 –  $Co^{2+}$ , 6 –  $Ni^{2+}$ .

Методом потенціометричного титрування були визначені добутки розчинності оксидів Ni, Co, Mn, Pb, Sr та Ca у розтопах KBr-NaBr, BaBr<sub>2</sub>-KBr і KBr-LiBr при 973 К. Приклад потенціометричних кривих для розплаву еквімолярної суміші KCl-NaCl наведений на рис. 1.

За формою потенціометричних кривих NiO та CoO слід віднести до нерозчинних у розтопі KBr-NaBr, PbO, MnO та CaO – до слабкорозчинних, а SrO – до помірно розчинних у розтопі, що досліджувався.

Кількісні дані розчинності оксидів у розтопленому KBr-NaBr (виражені через моляльність) наведені в табл. 1. Прослідковується тенденція до збільшення розчинності оксиду у бромідному розплаві KBr-NaBr при зменшенні поляризуючої дії катіону за Гольдшмідтом ( $Zer_{Me^{2+}}^{-2}$ ,  $Z$  – заряд,  $r_{Me^{2+}}^{-2}$  – кристалохімічний радіус).

Таблиця 1

**Параметри розчинності деяких оксидів у розтопі еквімолярної суміші KBr-NaBr при 973 К (моляльність)**

$MeO$	$Zer_{Me^{2+}}^{-2}$	$pK_{s,MeO}$	$pK_{MeO}$	$s_{MeO}$	$s_{Me^{2+}} = s_{O^{2-}}$	$\Sigma s$
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	–	–	$1,38 \cdot 10^{-5}$	–

$s_{MeO}$  – концентрація недисоційованого оксиду металу, моль·кг<sup>-1</sup>

$s_{Me^{2+}}$  – концентрація дисоційованого оксиду металу, моль·кг<sup>-1</sup>

Літературні та отримані в цій роботі дані показників розчинності, виражені через молярні частки ( $K_{S,x,MeO}$ ), наведені в табл. 2. У послідовності  $KBr-NaBr \rightarrow KBr-BaBr_2 \rightarrow KBr-LiBr$  добутки розчинності одного й того ж оксиду зростають, що дозволяє зробити висновок про збільшення спорідненості катіонної основи бромідних розтопів до оксид-іонів.

Таблиця 2

Дані з розчинності оксидів металів ( $pK_{S,x,MeO}$ ) у галогенідних розтопах при 973 К

	KCl-NaCl (0,5:0,5)	2CsBr-KBr (0,67:0,33)	KCl-BaCl <sub>2</sub> (0,74:0,26)	KCl-LiCl (0,41:0,59)	KBr-NaBr (0,5:0,5)	KBr-BaBr <sub>2</sub> (0,495:0,505)	KBr-LiBr (0,4:0,6)
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*
$\Delta pI_L$	0	0,34	0,19	0,15	0,34*	0,19*	0,19*

отримані у даній роботі значення позначені зірочкою - \*

Проведені дослідження розчинності оксидів дозволяють доповнити загальну шкалу кислотності галогенідних розтопів даними для бромідів. За цими даними можна визначити індекси оксоосновності досліджених бромідних розтопів у порівнянні з еталонним розтопом еквімолярної суміші KCl-NaCl.

Отримані результати узагальнені у шкалі кислотності на рис. 2.

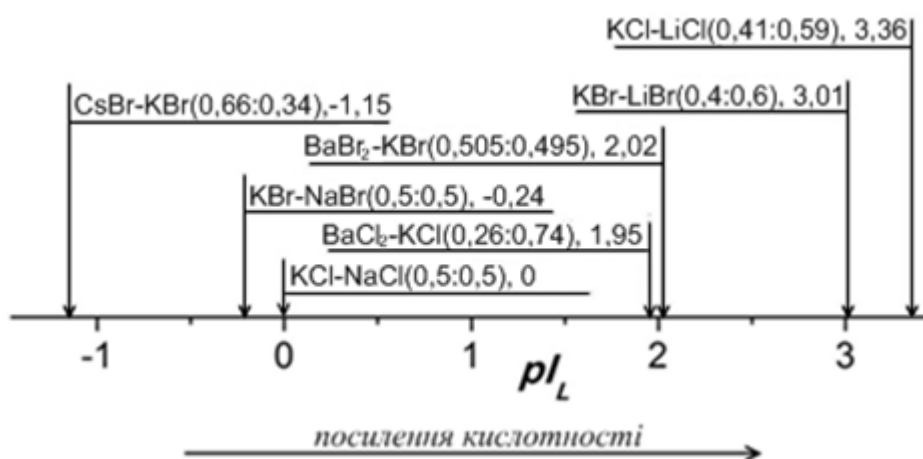


Рис. 2 Шкала кислотності бромідних і хлоридних розтопів.

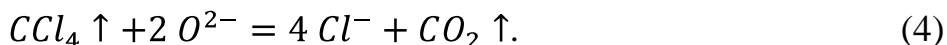
Як видно з цієї шкали, кислотні властивості хлоридних та бромідних розтопів з подібним катіонним складом є досить близькими.



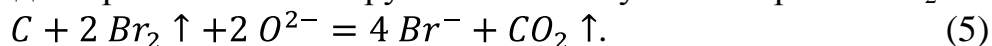
У четвертому розділі обговорюються результати дослідження кінетики процесу карбогалогенування хлоридних та бромідних розтопів з різним катіонним складом.

Карбогалогенування проводять або обробкою розтопу леткими галогенопохідними вуглеводнів з високим вмістом галогену або окиснювально-відновною парою «карбон + галоген».

Виходячи з фізико-хімічних характеристик потенційних галогенуючих агентів для експериментів у хлоридних розтопах було вибрано тетрахлорметан:



Для бромідних розтопів більш зручним є застосування пари «C+Br<sub>2</sub>»:



Ефективність обробки певного галогенідного розтопу визначається двома факторами: спорідненістю його катіонної основи до оксид-іонів та температурою проведення процесу.

Дослідження впливу спорідненості катіонної основи галогенідних розтопів до оксид-іонів на кінетику їх очищення проводилось у розтопах КХ-NaX (еквімолярні суміші), КХ-BaX<sub>2</sub> (евтектичні суміші), КХ-LiX (евтектичні суміші), де Х=Cl, Br. Температура проведення процесу обмежена точками топлення найбільш тугоплавкого з досліджуваних розтопів – KCl-NaCl (930 K) – і температурою, при якій випаровування розтопів, що призводить до зміни їх складу, стає досить інтенсивним (1050-1100 K). Таким чином температурний інтервал досліджень становив 80 K, що достатньо для впевненого визначення енергії активації. Обробка отриманих результатів проводилась інтегральними методами (графічним і методом підстановки) і диференціальним методом Вант-Гоффа.

Для визначення порядку реакції графічним методом будувались залежності зміни концентрації оксид-іонів від часу в координатах  $\ln c = f(t)$  і  $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ , лінійність яких вказує на I або II порядок реакції, відповідно.

Типова логарифмічна залежність концентрації оксид-іонів ( $pO$ ) від часу обробки розплаву галогенуючим агентом ( $t$ ) наведена на рис. 3. За її формою процес карбогалогенування не можна віднести до реакцій I порядку.

Приклад залежності  $1/m_{O^{2-}}$  від часу обробки, лінійність якої свідчила б про перебіг процесу у відповідності з кінетикою II порядку представлений на рис. 4. Вона не є лінійною, тому увесь процес кар-

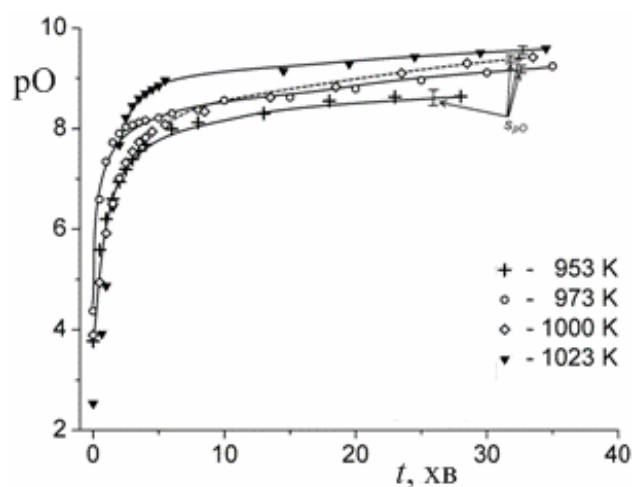


Рис. 3 Залежність  $pO$  від часу для розтопу KCl-NaCl при проведенні процесу карбогалогенування тетрахлорметаном,  $s_{pO}$  – стандартне відхилення  $pO$ .

богалогенування не може бути описаний рівнянням II порядку. Це пов'язано з тим, що він є гетерогенним і складається з декількох стадій: розчинення галогенуючого агента в розтопі, взаємодія його з оксид-іонами та видалення газоподібних продуктів реакції з розтопу і забруднення його домішками з газу-носія та матеріалу контейнера. Кожна з цих стадій може бути лімітуючою і сумарна швидкість процесу буде визначатися швидкістю найповільнішої стадії.

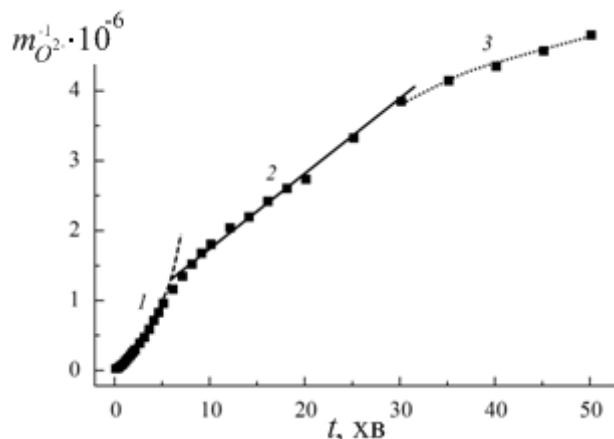


Рис. 4 Залежності  $m_{O^{2-}} = f(t)$  для процесу карбогалогенування розтопу  $\text{BaBr}_2\text{-KBr}$  при 1023 К. Ділянки: 1 – лімітуюча стадія – насичення розтопу бромом; 2 – лімітуюча стадія – хімічна реакція у розтопі; 3 – плато, швидкості очистки і забруднення розтопу оксид-іонами зрівнюються.

довжується до виходу на плато. На цей час концентрація оксид-іонів у розтопі зменшується на 3-3,5 порядки величини, тому хімічна реакція сповільнюється настільки, що стає лімітуючою стадією. Виходячи з цього, кінетичний порядок процесу карбогалогенування можна визначити, як другий за оксид-іонами.

З точки зору формальної кінетики рівняння реакції має вигляд:

$$w = k' \cdot m_{\text{CCl}_4}^{n_1} \cdot m_{O^{2-}}^{n_2} \quad (6)$$

де  $n_1$  і  $n_2$  – порядки реакції за тетрахлорметаном і оксид-іонами, відповідно.

Концентрація оксид-іонів у розтопі залежить від швидкостей процесів очищення або забруднення – вона може зменшуватись або бути постійною. Хоча тиск пари тетрахлорметану над розтопом не змінюється, у розтопі  $\text{CCl}_4$  безперервно витрачається на реакцію з оксид-іонами. Проте, при досить низьких концентраціях  $O^{2-}$  витрати розчиненого тетрахлорметану на карбогалогенування стають незначними порівняно зі швидкістю його постачання у розтоп, тому концентрацію розчиненого галогенуючого агента можна прийняти за постійну і визначити порядок реакції як другий за оксид-іонами (псевдо-порядок). При цьому рівняння (6) приймає вигляд:

$$w = k \cdot m_{O^{2-}}^{n_2} \quad (7)$$

Початкова ділянка залежності  $m_{O^{2-}} = f(t)$  нелінійна. На ній швидкість карбогалогенування регулюється швидкістю розчинення галогенуючого агента внаслідок значної концентрації оксид-іонів у розтопі і великої швидкості хімічної взаємодії. Однак на початку обробки може одночасно відбуватись декілька процесів і впевнено визначити лімітуючу стадію неможливо, тому з даних цієї ділянки отримати кінетичні параметри процесу карбогалогенування не вдається.

Після 6 хвилин обробки на кінетичній залежності спостерігається лінійна ділянка, яка про-

Третя ділянка залежності виходить на плато (у логарифмічних координатах на рис. 3). Воно виникає внаслідок вирівнювання швидкостей процесів очищення та забруднення розтопу оксигенвмісними домішками з алунду (спечений оксид алюмінію) та домішками води і кисню у газі-носії (аргон «ос.ч.» 99,99%). З літератури (Combes, Tremillon, 1975) відомо, що корозія оксиду цирконію починається зі значень  $pO_2 \approx 13$ , тому в умовах експерименту матеріал мембрани оксигенового електроду (кераміка  $ZrO_2 + Y_2O_3$ ) не може бути джерелом забруднення. Аналіз зразку розтопу після обробки на вміст Алюмінію дає його концентрацію менше  $10^{-5}$  моль·кг<sup>-1</sup>, що підтверджує стійкість алунду в умовах карбогалогенування. Таким чином, положення плато визначається вмістом оксигенвмісних домішок в аргоні ( $x_{O_2} = 10^{-5}$ ) і швидкістю його пропускання через розтоп.

Другий порядок реакції для всіх вивчених систем підтверджено також методом підстановки.

Порядок реакції було визначено також диференціальним методом Вант-Гоффа. Побудування залежності  $\lg w = f(\lg m_{O_2})$  (рис. 5) дозволяє чітко розділити етапи процесу з різними лімітуючими стадіями.

Значення кутового коефіцієнту на першій ділянці і похибка його визначення (рис. 5) вказують на статистично значиме відхилення порядку реакції від першого внаслідок накладання декількох процесів: швидка гетерогенна реакція  $CCl_4$  з оксид-іонами, розчинення галогенуючого агента в розтопі та власне хімічна реакція, якій відповідає друга ділянка залежності, статистична обробка якої дозволяє встановити порядок процесу карбогалогенування як другий за оксид-іонами. Третя ділянка залежності – плато.

На рис. 6 наведені лінійні ділянки залежностей другого порядку процесу карбохлорування розтопу KCl-NaCl при різних температурах (кутові коефіцієнти нахилу дорівнюють константам швидкості).

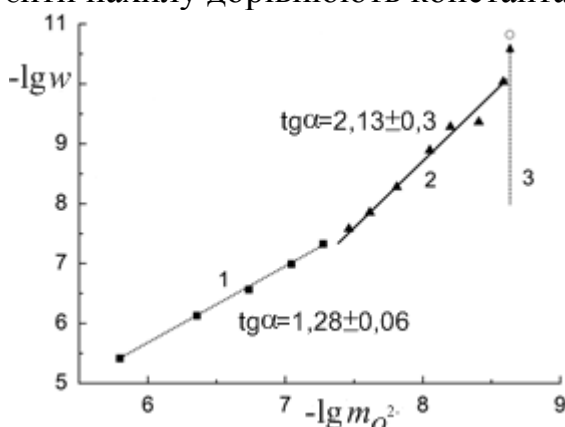


Рис. 5 Залежність швидкості процесу карбогалогенування від концентрації оксид-іонів у розтопі KCl-NaCl при 973 К.

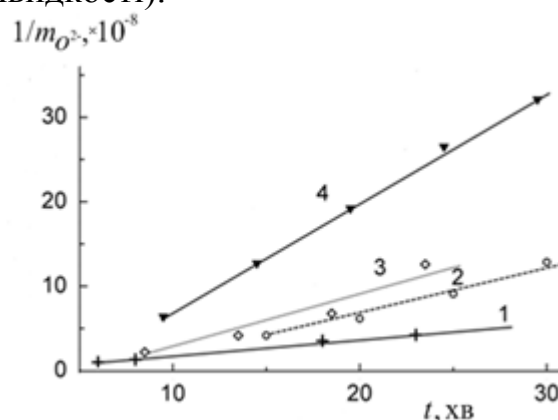


Рис. 6 Лінійні ділянки залежностей другого порядку процесу карбогалогенування розтопу KCl-NaCl при T: 1 – 943 К, 2 – 973 К, 3 – 1000 К, 4 – 1023 К.

Для визначення кінетичних параметрів при температурах, відмінних від досліджених, необхідне знання енергії активації даного процесу. Використо-

вуючи отримані константи швидкості (табл. 4), за рівнянням Ареніуса (рис. 7) були розраховані енергії активації процесу карбогалогенування. Вони складають приблизно  $200 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для хлоридних і  $35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для бромідних розтопів. Близькість отриманих енергій активації карбогалогенування для різних сольових систем свідчить про перебіг дослідженого процесу за однаковим механізмом.

Отримані енергії активації показують, що при використанні тетрахлорметану як галогенуючого агенту, зміна температури суттєво впливає на швидкість процесу, у той час як при обробці розтопів бромом у присутності вуглецю подібна зміна температури значно менше впливає на швидкість процесу карбогалогенування.

Різниця у енергіях активації для різних способів проведення карбогалогенування пояснюється тим, що утворення активованого комплексу потребує витрати різної енергії для розриву зв'язку в галогенуючих агентах ( $E_{\text{C-Cl}} = 284,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $E_{\text{Br-Br}} = 190 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

В табл. 3 наведено константи швидкостей процесу карбогалогенування у досліджених хлоридних і бромідних розтопах. Аналіз отриманих даних показує, що швидкість очистки розтопу знижується при посиленні ступеню спорідненості його катіонної основи до оксид-іонів, а енергія активації є практично однаковою для розтопів з однаковим аніонним складом.

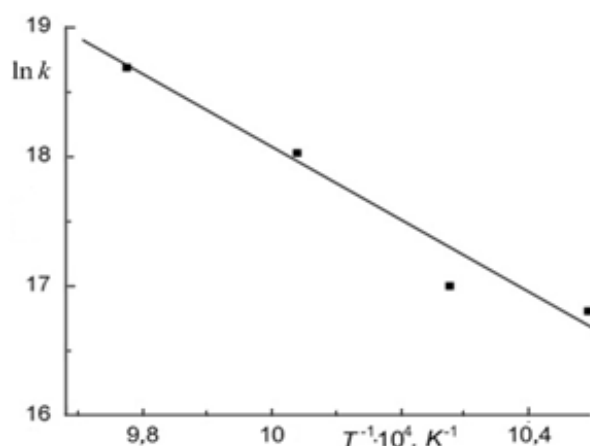


Рис. 7 Залежність  $\ln k$  від  $T^{-1}$  для розтопу KCl-NaCl.

Таблиця 3

**Константи швидкості і енергії активації процесу карбогалогенування галогенідних розплавів при різних температурах**

Розтоп	$\lg k$				$E_A$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
	943 К	973 К	1000 К	1023 К	
Хлориди					
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 <sub>2</sub> -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
Броміди					
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 <sub>2</sub> -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

З використанням отриманих енергій активації та констант швидкості було розраховано термодинамічні характеристики утворення активованого комплексу – ентальпію  $\Delta H^\ddagger$  (8) та ентропію  $\Delta S^\ddagger$  (9):

$$\Delta H^\# = E_A - RT, \quad (8)$$

$$\Delta S^\# = R \ln \frac{kN_A h}{RT} + \frac{\Delta H^\#}{RT}, \quad (9)$$

значення яких наведені у табл. 4. Додатні значення ентальпії показують, що утворення активованого комплексу – процес ендотермічний. Зменшення ентропії вказує на деяке упорядкування системи при утворенні активованого комплексу.

Залишкові концентрації оксид-іонів у розтопах після очистки зростають в міру збільшення відповідних індексів оксоосновності (рис. 8).

Представлені на рис. 8 залежності дозволяють прогнозувати межі очистки і час обробки відповідного галогенідного розтопу з відомим індексом оксоосновності без дослідження в ньому процесу карбогалогенування.

Таблиця 4

**Значення термодинамічних параметрів утворення активованого комплексу процесу карбогалогенування галогенідних розтопів при 1000 К**

Розтоп	$\Delta H^\#, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\#, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$pI_L$
KCl-NaCl	198±30	90,0±27,8	0
KCl-BaCl <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	23±7	-133,8±9,6	2,02
KBr-LiBr	25±8	-133,0±10,9	3,01

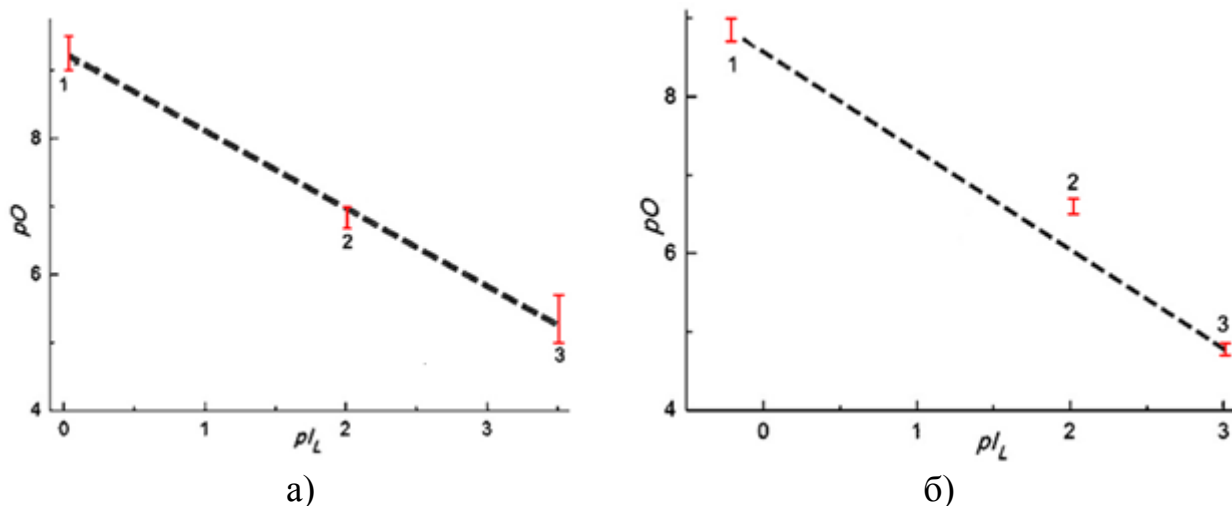


Рис. 8 Залежність ступеню очищення розтопів (pO) від їх індексів оксоосновності:

а) хлоридні розтопи KCl-NaCl (1), KCl-BaCl<sub>2</sub> (2) і KCl-LiCl (3)

б) бромідні розтопи KBr-NaBr (1), KBr-BaBr<sub>2</sub> (2) і KBr-LiBr (3).

Двотаврами показано межі очистки в дослідженому інтервалі температур.

## ВИСНОВКИ

Проведене політермічне дослідження кінетики і ступеню очищення хлоридних і бромідних розтопів від оксигенвмісних домішок різними карбогалогенуючими агентами є першим систематичним циклом робіт такого роду й дозволяє зробити такі висновки:

1. Залежність концентрації оксид-іонів від тривалості карбогалогенування складається з трьох ділянок з відповідними лімітуючими факторами. На початковій ділянці (0-7 хв) швидкість основного процесу обмежується швидкістю розчинення галогенуючого агента у розтопі, на другій лімітуючим стає процес хімічної взаємодії між галогенуючим агентом та оксид-іонами. На третій - процес очищення зупиняється внаслідок того, що швидкості карбогалогенування та забруднення розтопу оксигенвмісними домішками зрівнюються.
2. Спорідненість катіонної основи бромідних розтопів до оксид-іонів при 973 К зростає у послідовності  $\text{KBr-NaBr}$  ( $pI_L = -0,21$ )  $\rightarrow$   $\text{BaBr}_2\text{-KBr}$  ( $pI_L = 2,02$ )  $\rightarrow$   $\text{KBr-LiBr}$  ( $pI_L = 3,01$ ). Індеси оксоосновності бромідних розтопів є меншими, ніж у хлоридних аналогів, на  $\sim 0,3$  од.  $pI_L$ .
3. Константи швидкості карбогалогенування залежать від спорідненості катіонної основи розтопів до оксид-іонів. Зростання індесів оксоосновності хлоридних і бромідних розтопів на 3,5 порядки призводить до зменшення значень констант швидкості на 3,5-4 порядки в інтервалі температур 943-1023 К. Залишкова концентрація оксид-іонів у розтопі після очищення методом карбогалогенування монотонно зростає при посиленні кислотних властивостей розтопу (від  $5,75 \cdot 10^{-10}$  моль·кг<sup>-1</sup> у  $\text{KCl-NaCl}$  до  $5,01 \cdot 10^{-6}$  моль·кг<sup>-1</sup> у  $\text{KCl-LiCl}$  та від  $1,02 \cdot 10^{-9}$  моль·кг<sup>-1</sup> у  $\text{KBr-NaBr}$  до  $1,38 \cdot 10^{-5}$  моль·кг<sup>-1</sup> у  $\text{KBr-LiBr}$ ).
4. Встановлено, що процес карбогалогенування на його середній ділянці відповідає формальному кінетичному рівнянню другого порядку за оксид-іонами для усіх складів розтопів і температурному інтервалі 943-1023 К.
5. Енергії активації процесів карбогалогенування хлоридних розтопів знаходяться в інтервалі 170-230 кДж·моль<sup>-1</sup>, а бромідних розтопів - 30-45 кДж·моль<sup>-1</sup>. Така різниця обумовлена різними енергіями зв'язку атому галогену у галогенуючому агенті. Межі очищення хлоридних розтопів від оксигенвмісних домішок при підвищенні температурі на 80 К збільшуються приблизно на порядок: від  $2,29 \cdot 10^{-9}$  до  $3,11 \cdot 10^{-10}$  моль·кг<sup>-1</sup> для розтопу  $\text{KCl-NaCl}$ , від  $9 \cdot 10^{-8}$  до  $8 \cdot 10^{-9}$  моль·кг<sup>-1</sup> для розтопу  $\text{KCl-BaCl}_2$  та від  $9,11 \cdot 10^{-6}$  до  $1,92 \cdot 10^{-6}$  моль·кг<sup>-1</sup> для розтопу  $\text{KCl-LiCl}$ .

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Особенности кинетики карбохлорирования расплава  $\text{KCl-LiCl}$  / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва // Вопросы химии и хим. технологии. - 2013. - № 2. - С. 138-141. (здобувач

- проводив дослідження кінетики процесу карбогалогенування розтопу KCl-LiCl)*
2. 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. *(здобувачем виконано синтез вихідного хлориду нікелю та дослідження розчинності оксидів металів у розтопі KBr-NaBr)*
  3. 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. *(здобувачем виконано синтез вихідного хлориду барію та дослідження кінетики процесу карбогалогенування розтопу KCl-LiCl)*
  4. 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. *(здобувачем виконано синтез вихідного броміду натрію та дослідження кінетики процесу карбогалогенування розтопу KBr-NaBr)*
  5. 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. *(здобувачем виконано синтез вихідного хлориду нікелю та дослідження розчинності оксидів кальцію, мангану, нікелю та стронцію у розтопі KBr-NaBr)*
  6. Науменко В.А. Растворимость оксидов в расплаве эвтектики KBr-BaBr<sub>2</sub> (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. *(здобувачем виконано синтез вихідних броміду барію й хлоридів нікелю та кобальту та дослідження розчинності оксидів плюмбуму, кобальту та ніколу у розтопі KBr-BaBr<sub>2</sub>)*
  7. 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. *(здобувачем виконано синтез вихідних бромідів натрію та літію, а також дослідження розчинності оксидів кальцію, мангану, ніколу, плюмбуму, кобальту та стронцію у розтопі KBr-NaBr та оксидів мангану, кобальту та ніколу у розтопі KBr-LiBr)*
  8. Interaction of oxide species with CCl<sub>4</sub> in liquid BaCl<sub>2</sub>-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. *(здобувачем виконано синтез вихідного хлориду барію та дослідження кінетики процесів карбогалогенування розтопу BaCl<sub>2</sub>-KCl)*
  9. 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. (здобувачем виконано синтез вихідних бромідів натрію, барію та літію, а також дослідження кінетики процесів карбогалогенування розтопів  $KBr-NaBr$ ,  $KBr-BaBr_2$ ,  $KBr-LiBr$ )
10. 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. (здобувачем виконано синтез вихідного броміду літію та дослідження кінетики процесу карбогалогенування розтопу  $KBr-LiBr$ )
  11. Политермическое исследование процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси  $KBr-BaBr_2$  / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва // Расплавы. - 2014. - №5. - С. 30-36. (здобувачем виконано синтез вихідного броміду барію та дослідження кінетики процесів карбогалогенування розтопу  $KBr-BaBr_2$ )
  12. 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. (здобувачем виконано синтез вихідних хлоридів барію та нікелю, бромідів літію, натрію та барію, а також дослідження розчинності оксидів ніколу та плюмбуму)
  13. 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. (здобувачем виконано дослідження кінетики процесів карбогалогенування розтопу  $KCl-NaCl$ )
  14. 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.
  15. 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.
  16. Политермическое исследование процессов карбогалогенирования некоторых хлоридных расплавов / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко // 2<sup>nd</sup> International Conference Applied Physico-Inorganic Chemistry, September 23-29, 2013 : abstracts. - Simferopol: DIP, 2013. - С. 20-21.
  17. Особенности процесса карбогалогенирования расплава  $BaBr_2-KBr$  / 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.
18. Науменко В.А. Кислотные свойства расплавов на основе смесей бромидов щелочных и щелочноземельных металлов при 973 К / В.Л. Чергинiec, 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.
  19. Политермическое исследование процесса карбогалогенирования расплава эвтектики KBr-LiBr / Т.П. Реброва, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, В.Л. Чергинiec // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня, 2014 р.: тези доповідей. - Одеса, 2014. - С. 260.
  20. Особенности процесса карбогалогенирования бромидных расплавов / В.Л. Чергинiec, В.А. Науменко, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразинські читання – 2015», 20-22 квітня 2015 р.: тези доповідей. - Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2015. - С. 163.
  21. Особенности процесса карбогалогенирования хлоридных и бромидных расплавов / В.Л. Чергинiec, 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.

### Анотація

Науменко В.О. Закономірності процесів видалення оксигенвмісних домішок із розтопів хлоридів і бромідів деяких s-елементів методом карбогалогенування. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Міністерство освіти та науки України, Харків, 2016.

Дисертація присвячена виявленню закономірностей перебігу процесу карбогалогенування розтопів галогенідів лужних та лужноземельних металів і визначенню кількісних характеристик спорідненості катіонної основи бромідних розтопів до оксид-іонів (індексів оксоосновності).

Методом розчинності визначено індекси оксоосновності розтопів KBr-NaBr, KBr-BaBr<sub>2</sub> та KBr-LiBr при 973 К. Встановлено, що значення  $pI_L$  хлоридних та бромідних розтопів з подібним катіонним складом близькі.

Встановлено, що хімічна стадія процесу карбогалогенування має другий порядок за оксид-іонами. Енергія активації приблизно дорівнює 200 кДж·моль<sup>-1</sup> для процесів обробки хлоридних розтопів дією CCl<sub>4</sub> та 35 кДж·моль<sup>-1</sup> для обробки бромідних розтопів окиснювально-відновною парою «C+Br<sub>2</sub>». Така різниця в енергіях активації пояснюється різними енергіями зв'язку атома галогену у галогенуючому агенті. Визначено термодинамічні параметри утворення активованого комплексу ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ).

При зростанні спорідненості катіонної основи розплаву до оксид-іонів швидкість процесу карбогалогенування уповільнюється, а остаточна концентрація оксид-іонів у розтопі зростає. Отримані результати дозволяють прогнозувати час та межі очищення методом карбогалогенування галогенідних розтопів залежно від їх індексів оксоосновності.

*Ключові слова:* розтопи, хлориди, броміди, розчинність, оксокислотність, індекси оксоосновності, карбогалогенування, енергія активації.

### Аннотація

Науменко В.А. Закономерности процессов удаления кислородсодержащих примесей из расплавов хлоридов и бромидов некоторых s-элементов методом карбогалогенирования. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Министерство образования и науки Украины, Харьков, 2016.

Диссертация посвящена выявлению закономерностей протекания процесса карбогалогенирования расплавов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и определению количественных характеристик средства катионной основы расплава к оксид-ионам (индексам оксоосновности).

Методом растворимости определены индексы оксоосновности расплавов  $KBr-NaBr$ ,  $KBr-BaBr_2$  и  $KBr-LiBr$  при 973 К. Установлено, что значения  $pI_L$  бромидных и хлоридных расплавов с подобным катионным составом близки.

Установлено, что химическая стадия процесса карбогалогенирования характеризуется вторым порядком по оксид-ионам. Энергия активации приблизительно равна  $200 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для процесса обработки хлоридных расплавов парами  $CCl_4$  и  $35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  при обработке бромидных расплавов окислительно-восстановительной парой «С+Br<sub>2</sub>». Такая разница энергий активации объясняется различными энергиями связи галогена в галогенирующем агенте. Рассчитаны термодинамические параметры образования активированного комплекса ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ).

При увеличении средства катионной основы расплава к оксид-ионам скорость процесса карбогалогенирования замедляется, а остаточная концентрация оксид-ионов в расплаве возрастает. Полученные результаты позволяют прогнозировать время обработки и пределы очистки методом карбогалогенирования галогенидных расплавов в зависимости от их индексов оксоосновности.

*Ключевые слова:* расплавы, хлориды, бромиды, растворимость, оксокислотность, индексы оксоосновности, карбогалогенирование, энергия активации.

### Summary

Naumenko V.O. Regularities of removal of oxygen-containing impurities from molten chlorides and bromides of some s-elements by carbohalogenation method. – Manuscript.

Thesis for a candidate of chemical sciences (Ph.D.) degree by specialty 02.00.04 – physical chemistry. V.N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of education and science of Ukraine, Kharkiv, 2016.

This thesis is devoted to revealing regularities of behavior carbohalogenation processes in halide melts of alkali and alkali-earth metals and estimating quantitative characteristics of affinity of melt cationic base to oxide-ions (oxobasity indexes).

The oxobasicity indices of KBr-NaBr, KBr-BaBr<sub>2</sub> and KBr-LiBr melts at 973 K by oxide solubility method were determined. The  $pI_L$  of the bromide melts and their chloride analogs with similar cationic composition were close.

The chemical stage of the process is characterized by 2<sup>nd</sup> order with respect to oxide ions. The activation energy was estimated as ca. 200 kJ·mol<sup>-1</sup> for processing of chloride melts by CCl<sub>4</sub> and ca. 35 kJ·mol<sup>-1</sup> for processing of bromide melts by C+Br<sub>2</sub> pair. Such a difference in the activation energies was explained by different binding energy of the halogen atom in the used halogenation agents. The thermodynamic parameters of the activation complex formation were calculated ( $\Delta H^\#$ ,  $\Delta S^\#$ ).

The increase of the oxygen-ions affinity of melts cationic base leads to retarding overall speed of the process and increase of residual concentration of oxygen-containing impurities. The obtained results permit to estimate processing time and residual concentration of oxide ions by the carbohalogenation method in halide melts going from their oxobasity indexes.

*Keywords:* melts, chlorides, bromides, solubility, oxoacidity, oxobasity indices, carbohalogenation, activation energy.