

УДК 544.42+544.36-143:543.554

ОСОБЕННОСТИ КАРБОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА KBr-NaBr

Чергинец В.Л.¹, Реброва Т.П.¹, Науменко В.А.¹, Пономаренко Т.В.¹, Долженко Ю.И.²

¹Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков, Украина

²Национальный технический университет Украины «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

E-mail: v_cherginets@ukr.net

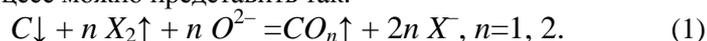
В интервале температур 943–1023 К изучен процесс очистки расплава эквимольной смеси KBr–NaBr от кислородсодержащих примесей (O^{2-}) методом карбогалогенирования. Скорость процесса определяли потенциометрическим методом с использованием кислородного электрода $Pt(O_2)ZrO_2(Y_2O_3)$. Реакция характеризуется II порядком по отношению к оксид-ионам. Температурная зависимость константы скорости реакции описывается уравнением: $\ln k = 22,06 (\pm 1,5) - 4880 (\pm 1400) \cdot T^{-1}$. Значение энергии активации равно 42 ± 12 кДж·моль⁻¹. Предел очистки расплава KBr–NaBr при различных температурах составляет $(1 \div 2) \cdot 10^{-9}$ моль·кг⁻¹ в расчете на O^{2-} .

Ключевые слова. расплавы, бромиды, константа скорости, энергия активации.

ВВЕДЕНИЕ

Бромидные расплавы находят практическое применение, прежде всего, как среды для выращивания монокристаллов, используемых в качестве окон для ИК-оптики (KBr, CsBr) и сцинтилляторов ($LaBr_3:Ce^{3+}$) [1, 2]. К оптическим монокристаллам предъявляются жесткие требования по содержанию кислородсодержащих примесей, поскольку они обуславливают появление полос поглощения в ИК-области. Наличие этих примесей приводит к снижению функциональных параметров сцинтилляторов. Перспективы совершенствования галогенидных материалов связываются с их дополнительной очисткой непосредственно перед выращиванием монокристаллов.

Одним из наиболее известных способов очистки галогенидных расплавов является карбогалогенирование, или обработка расплавов смесью «C+X₂» (X – галоген) [3]. Схематически этот процесс можно представить так:



Обработку хлоридных расплавов обычно осуществляют пропусканием паров тетрахлорметана. Очистка бромидов и йодидов таким способом проблематична, так как SBr_4 и SI_4 являются мало летучими. Для бромидных расплавов очистку можно проводить путем пропускания паров брома через расплав, содержащий взвесь углерода (сажа или графит). Карбогалогенирование иодидных расплавов представляет собой крайне сложную задачу.

Несмотря на то, что метод карбогалогенирования был предложен довольно давно, исследований, посвященных кинетическим аспектам этого процесса в литературе нет. Недавно нами начаты подобные исследования для расплавов на

основе хлоридов щелочных металлов [4]. Целью настоящей работы является потенциометрическое исследование процесса карбогалогенирования расплава эквимольной смеси $KBr-NaBr$ в интервале температур 943–1023 К. Контроль протекания процесса проводили на основании измерения концентрации оксид-ионов в расплаве.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили потенциометрическим методом при температурах 943, 973, 1000, и 1023 К в электрохимической ячейке (Рис. 1).

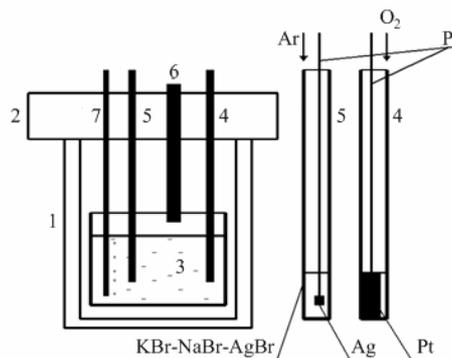


Рис. 1. Ячейка для потенциометрических измерений в расплаве $KBr-NaBr$: 1 – стакан, 2 – крышка, 3 – стакан-контейнер, 4 – кислородный электрод, 5 – электрод сравнения, 6 – трубка для ввода добавок (алунд), 7 – трубка для подачи инертного газа или смеси для карбогалогенирования (алунд).

Она представляет собой стакан из алунда (1), плотно закрытый сверху крышкой из шамота, проклеенного суспензией MgO в жидком стекле (2). Внутри ячейки помещен стакан из алунда меньшего диаметра объемом 150–200 мл (3), который служит контейнером для исследуемого расплава. В крышке (2) проделаны отверстия для контрольной термопары, вставленной в чехол из алунда, индикаторного кислородного электрода (4), электрода сравнения (5), трубки для ввода добавок (6) и трубки для подачи в ячейку газов (аргона и смеси «аргон + бром») (7).

Индикаторный кислородный электрод (4) представляет собой пробирку ($\varnothing=8$, толщиной 0,5 мм и высотой 160 мм) из керамики $0,9ZrO_2+0,1 Y_2O_3$ (YSZ), в которую помещена платиновая фольга с платиновым токоотводом, плотно прилегающая к пробирке изнутри. Парциальное давление кислорода 0,21 атм. создавалось за счет естественной конвекции воздуха внутри пробирки YSZ.

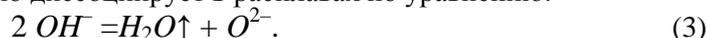
При измерении ЭДС в качестве электрода сравнения использовался серебряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку с платиновым токоотводом, погруженную в расплав $KBr-NaBr$, содержащий $0,1 \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1} AgBr$. Этот расплав помещали в чехол из алунда, пористые стенки которого, пропитываемые расплавом в ходе исследования, служили солевым мостом.

Схема электрохимической ячейки может быть представлена следующим образом:



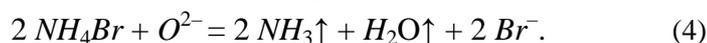
Расплав KBr-NaBr готовили смешиванием 23 г NaBr и 27 г KBr (оба реактива «хч») в контейнере, после чего ячейку нагревали до температуры эксперимента.

Затем производили градуировку электрохимической цепи (2) добавками КОН, который количественно диссоциирует в расплавах по уравнению:



После каждой добавки измеряли равновесное значение ЭДС (E). Измерения проводили методом Поггендорфа с использованием потенциометра Р-309. Значение ЭДС считали равновесным, если его колебания в течение 10 мин не превышали 0,001 В и при этом направленное смещение ЭДС (дрейф) отсутствовало.

Для получения зависимости ЭДС цепи (2) от молярности оксид-ионов, $m_{O^{2-}}$, обычно было достаточно 3-4 добавок донора оксид-ионов, что позволяло получить градуировку в интервале $m_{O^{2-}} = 5 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹. По окончании градуировки $m_{O^{2-}}$ снижали до $\approx 10^{-3}$ моль·кг⁻¹ добавлением бромид аммония:



Для исследования кинетики процесса очистки в расплав, содержащий взвесь графита «осч.», подавали аргон, насыщенный парами брома при 273 К, скорость пропускания газовой смеси составляла 150 мл·мин⁻¹. Измерения ЭДС в течение первых 5 минут проводили сначала через каждые 15 с, а затем с интервалом 30 с, 1, 2 и 5 мин. Измерения заканчивали после выхода ЭДС на плато.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость ЭДС (E) от pO ($pO \equiv -\lg m_{O^{2-}}$) при 973 К приведена на рис. 2. Все они состоят из двух участков с угловыми коэффициентами, близкими к 1,15 RT/F (1) и 2,3 RT/F (2). Аналогичный вид имеют зависимости, полученные при других температурах. Такие значения согласуются с ранее полученными данными для электрода Pt(O₂)|YSZ [5]. Полученные зависимости были использованы для расчета молярности оксид-ионов в процессе карбогалогенирования расплава KBr-NaBr.

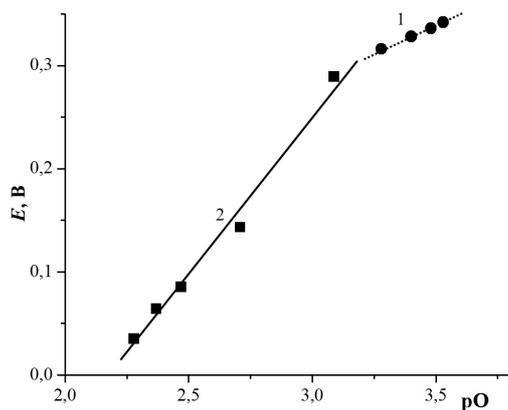


Рис. 2. Зависимость ЭДС (E) цепи (2) от pO в расплаве эквимолярной смеси $KBr-NaBr$ при 973 К.

Зависимости pO от времени (t) при проведении карбобромирования расплава $KBr-NaBr$ при различных температурах приведены на рис. 3.

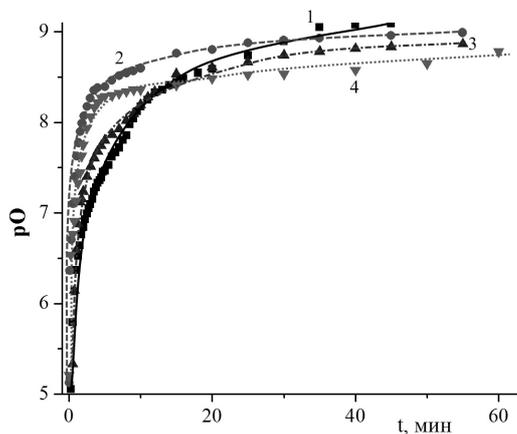


Рис. 3. Зависимости pO от времени при карбобромировании расплава эквимолярной смеси $KBr-NaBr$ при температурах 943 (1), 973 (2), 1000 (3) и 1023 К (4).

На них наблюдается начальный участок с резким повышением pO . С течением времени скорость очистки расплава замедляется, и приблизительно после 20-минутной обработки все зависимости выходят на плато. Это связано с тем, что скорости процессов карбобромирования и загрязнения бромидного расплава примесями из газовой среды (примесь кислорода в аргоне) и конструкционных материалов ячейки сравниваются. Предел очистки расплава эквимолярной смеси $KBr-NaBr$ смесью $C+Br_2$ составляет $(1\div 2)\cdot 10^{-9}$ моль·кг⁻¹ в расчете на O^{2-} .

Для обработки полученных кинетических кривых использовали интегральный метод, заключающийся в построении графических зависимостей $\ln m_{O_2} = f(t)$ и $1/m_{O_2} = f(t)$, где t – время. Линейность первой зависимости указывает на I порядок реакции, если же линейна вторая, то это говорит о II порядке реакции. В обоих случаях абсолютные значения соответствующих угловых коэффициентов представляют собой значения констант скорости реакций.

Зависимости $\ln m_{O_2} = f(t)$ антибатны соответствующим зависимостям, приведенным на рис. 3, поскольку $pO = -0,4343 \cdot \ln m_{O_2}$. Их начальные участки (до 3 мин) соответствуют периоду протекания процесса, когда лимитирующей стадией является насыщение расплава бромом, подобное наблюдается и в хлоридном расплаве [4]. Нелинейность зависимостей (до области плато) указывает на то, что процесс карбобромирования не может быть описан уравнением I порядка.

Зависимости $1/m_{O_2} = f(t)$ для всех температур приведены на Рис. 4.

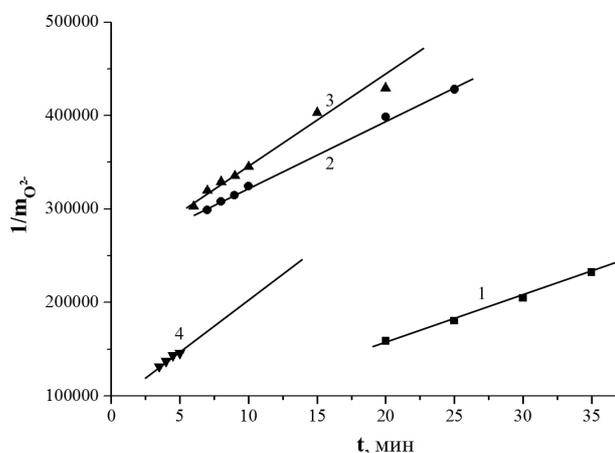


Рис. 4. Зависимости $1/m_{O_2}$ от времени при очистке расплава KBr-NaBr смесью $C+Br_2$ при температурах 943 (1), 973 (2), 1000 (3) и 1023 К (4).

Все они линейны, при этом наблюдается монотонное увеличение их угловых коэффициентов с возрастанием температуры. Обработкой этих зависимостей были получены следующие значения констант скорости процесса карбобромирования k ($\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$): $(2,20\pm 0,2)\cdot 10^7$ при 943 К, $(2,44\pm 0,3)\cdot 10^7$ при 973 К, $(2,86\pm 0,4)\cdot 10^7$ при 1000 К и $(3,32\pm 1)\cdot 10^3$ при 1023 К. В исследованном интервале температур скорость процесса увеличивается в 1,5 раза, в то время, как при карбохлорировании расплава $KCl-NaCl$ при повышении температуры от 943 до 1023 К скорость возрастает почти на порядок [4]. Это говорит о том, что исследуемый в данной работе процесс характеризуется значительно меньшей энергией активации.

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

$$\ln k = 22,06 (\pm 1,5) - 4880 (\pm 1400) \cdot T^{-1}, \quad (5)$$

что дает возможность оценить значение энергии активации процесса карбобромирования как 41 ± 12 кДж·моль⁻¹. Аналогичное значение для процесса карбохлорирования расплава KCl-NaCl равно 233 ± 33 кДж·моль⁻¹ [4].

Столь существенное различие может быть объяснено разными энергиями разрыва связей в молекулах, используемых для галогенирования расплавов. Так энергия разрыва связи Br-Br равна 199 кДж·моль⁻¹ [6], в то время, как для разрыва связи C-Cl в тетрахлоформе требуется около 300 кДж·моль⁻¹ [7]. Можно сделать вывод, что именно различная прочность связи галогенов в галогенирующем агенте и определяет различные значения энергий активации обоих процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено политермическое исследование процесса карбогалогенирования расплава эквимолярной смеси KBr-NaBr. Порядок реакции, определенный интегральным графическим методом, равен двум. Остаточная концентрация оксид-ионов после очистки составляет $(1 \div 2) \cdot 10^{-9}$ моль·кг⁻¹ для различных температур.
2. На основании температурной зависимости константы скорости определена энергия активации реакции: 41 ± 12 кДж·моль⁻¹.

Список литературы

1. <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/caesium-bromide-csbr>.
2. Van Loef E. V. D. 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. Instr. Meth. A. – 2002 – Vol. 486, No 2. – P. 254–258.
3. Pastor R. C. Solid solutions of metal halides under a reactive atmosphere / R. C. Pastor, A. C. Pastor // Mat. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11, No 10. – P. 1043–1050.
4. Чергинец В.Л. Политермическое исследование процесса очистки расплава KCl-NaCl от кислородсодержащих примесей методом карбохлорирования / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко [и др.] // Вопросы химии и хим.технологии. – 2012. – № 5. – С. 154–157.
5. Cherginets V. L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten salts. A consideration of potentiometric studies / V. L. Cherginets // Electrochim. Acta. – 1997. – Vol. 42, No 10. – P. 1507–1514.
6. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т.1.: А–Дарзана / Редкол. Кнунянц И. Л. и др. – М. : Советская энциклопедия. – 1988. – С. 671.
7. Краткий справочник физико-химических величин / [под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой]. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.

Чергинец В.Л. Особливості карбогалогенування розплаву KBr-NaBr / В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, В.О. Науменко, Т.В. Пономаренко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 407-413.

Процес очищення розплаву еквімолярної суміші KBr-NaBr від оксигенвмісних домішок (O²⁻) методом карбогалогенування вивчений в інтервалі температур 943-1023 К. Швидкість процесу визначали потенціометричним методом з застосуванням оксигенового електроду Pt(O₂)ZrO₂(Y₂O₃). Реакція характеризується II порядком по відношенню до оксид-іонів. Температурна залежність константи швидкості реакції описується рівнянням: $\ln k = 22,06 (\pm 1,5) - 4880 (\pm 1400) \cdot T^{-1}$. Значення енергії активації

дорівнює 42 ± 12 кДж·моль⁻¹. Нижня межа очистки розплаву KBr-NaBr при різних температурах знаходиться в межах $(1 \div 2) \cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹ у розрахунку на O²⁻.

Ключові слова. розплави, броміди, константа швидкості, енергія активації

FEATURES OF CARBOHALOGENATION OF KBr-NaBr MELT

Cherginets V.L., Rebrova T.P., Naumenko V.A., Ponomarenko T.V.

*Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine
e-mail: v_cherginets@ukr.net*

The process of KBr–NaBr melt purification from oxygen-containing admixtures by action of C+Br₂ pair (carbohalogenation) was studied by a potentiometric method. Gas oxygen electrode Pt(O₂)ZrO₂(Y₂O₃) was used to detect concentration of O²⁻. Bubbling bromine vapour through the melt containing carbon suspension causes considerable decrease of oxide ion concentration and during 30 min it approaches minimal values corresponding to $(1 \div 2) \cdot 10^{-9}$ mol·kg⁻¹ of O²⁻ dependently on the temperature.

The kinetic order of the reaction in relation to O²⁻ was determined by the graphical method to be 2. The increase of the melt temperature results in increase of the rate constant k (kg·mol⁻¹·min⁻¹): $(2.20 \pm 0.2) \cdot 10^7$ at 943 K, $(2.44 \pm 0.15) \cdot 10^7$ at 973 K, $(2.86 \pm 0.4) \cdot 10^7$ at 1000 K and $(3.32 \pm 1) \cdot 10^7$ at 1023 K.

The obtained values allowed to construct plot of $\ln k$ vs. inverse temperature. It was described by the following equation: $\ln k = 22,06 (\pm 1,5) - 4880 (\pm 1400) \cdot T^{-1}$. The slope of this plot permits to estimate the activation energy of the carbohalogenation process as 42 ± 12 kJ·mol⁻¹.

Keywords: melts, bromides, rate constant, activation energy.

References

1. <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/caesium-bromide-csbr>.
2. Van Loef E. V. D., Dorenbos P., Van Eijk C.W.E., Kramer K.W., Gudel H. U. Scintillation properties of LaBr₃:Ce³⁺ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators, *Nucl. Instr. Meth. A.*, **486**, 254 (2002).
3. Pastor R. C., Pastor A.C. Solid solutions of metal halides under a reactive atmosphere, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 1043 (1976).
4. Cherginets V.L., Naumenko V.A., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P. Polythermal investigation of purification process of KCl-NaCl melt from oxygen-containing admixtures by carbohalogenation method, *Probl. Chem. Chem. Technol.*, **5**, 154 (2012).
5. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten salts. A consideration of potentiometric studies, *Electrochim. Acta*, **42**, 1507 (1997).
6. *Chemical Encyclopedia*: in 5 Volumes, V.1, 671 p. (Moscow: Sovietskaya Encyklopedia, 1988).
7. *Short Handbook on physicochemical magnitudes*, Ed. A.A. Ravdel, A.M. Ponomaryova, 232 p. (Leningrad: Khimiya, 1983).

Поступила в редакцію 22.11.2013 з.