

ца (II) из дибромидов диметилсвинца.

Раствор $Pb(CH_3)_4$ в CCl_4 помещали в круглодонную колбу. Далее проводили бромирование тетраметилсвинца при соотношении $Br_2:Pb(CH_3)_4$, равном 3:1 при температуре $20^\circ C$, раствор перемешивали. В результате реакции в осадок выпадал $Pb(CH_3)_2Br_2$, при этом в жидкой фракции наблюдалось наличие непрореагировавшего брома. После проведения процесса бромирования, колбу помещали в криостат, температура теплоносителя в котором варьировалась в интервале от $25^\circ C$ до $75^\circ C$ в каждом отдельном эксперименте, раствор перемешивался с помощью верхнеприводной мешалки. Через определенный интервал времени проводили отбор пробы твердого осадка для его качественного и количественного определения дитизиновым методом. Объем реагентов в колбе подбирали таким образом, чтобы время, необходимое для изменения температуры реакционной смеси до температуры, придаваемой криостатом, было незначительным в сравнении с временем проведения эксперимента.

В результате было обнаружено, что по истечении 2 часов дибромид диметилсвинца в системе не определялся.

Из полученной температурной зависимости, был вычислен предэкспоненциальный мно-

житель: $\ln k_0 = -3,61$, а $k_0 = 0,03 \text{ с}^{-1}$. По тангенсу угла наклона прямой было рассчитано значение кажущейся энергии активации реакции, которая составила $E_a = 3,4 \text{ кДж/моль}$. Зависимость степени превращения от времени для данного процесса описывается уравнением:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0,03 \tau e^{(-3400/RT)} \quad (1)$$

Исходя из величины значения энергии активации реакции деалкилирования $Pb(CH_3)_2Br_2$, можно сделать вывод, что процесс лимитируется диффузионными процессами и протекает во внутридиффузионной области. Интенсификация процесса будет наблюдаться в случае уменьшения размера частиц $Pb(CH_3)_2Br_2$.

Таким образом, в настоящей работе были проведены кинетические исследования процесса деалкилирования дибромидов диметилсвинца при разных температурах с целью получения бромида свинца (II) в качестве единственного продукта реакции бромирования тетраметилсвинца. На основании полученных данных была определена кажущаяся энергия активации реакции деалкилирования дибромидов диметилсвинца ($E_a = 3,4 \text{ кДж/моль}$), выведено уравнение зависимости степени превращения от времени для данного процесса, сделан вывод о способе его интенсификации.

Список литературы

1. Khorasanov G.L. *Application of stable lead isotope Pb-208 in nuclear power engineering and it's acquisition techniques.*— NY: Nova publishers, 2013.— P.1–18.
2. Акимов Д.В., Андриенко О.С., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Индык Д.В., Казарян М.А., Обмуч К.В. // *Альтернативная энергетика и экология*, 2013.— №4–1.— С.36–40.
3. Андриенко О.С., Афанасьев В.Г., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Индык Д.В., Казарян М.А., Полещук О.Х., Соковиков В.Г. // *Перспективные материалы*, 2010.— №6.— С.234–234.
4. Андриенко О.С., Афанасьев В.Г., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Индык Д.В., Казарян М.А., Полещук О.Х., Соковиков В.Г. *Способ получения металлического свинца // Патент РФ № 2415185*, 2010.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАСПЛАВА $KF-KCl-K_2TiF_6$ НА ЕГО ПЛОТНОСТЬ

Е.В. Кинякин

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

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

Плотность – важное свойство расплавленных солей, оказывающее существенное влияние на технологические процессы. В связи с проведением исследований по получению

металлического титана из расплава $KF-KCl-K_2TiF_6$ ($\omega_{KF} = 21,86\%$; $\omega_{KCl} = 34,14$; $\omega_{K_2TiF_6} = 44,0\%$) возникла необходимость в определении плотности данной смеси при различных температурах.

Для измерения плотности расплавов использовали метод гидростатического взвешивания, описанный в литературе [1].

Сконструированная нами опытная измерительная установка состоит из электронных аналитических весов, печи с ячейкой из нержавеющей стали, и устройства, перемещающего печь вверх и вниз по двум направляющим. Внутри ячейки устанавливается стеклоуглеродный тигель объемом 50 мл с исследуемым расплавом. Для предотвращения окисления расплава в печи создается инертная атмосфера. В качестве мерного тела использовался никелевый цилиндр массой 15 г, подвешиваемый на тонкой вольфрамовой проволоке. Величину плотности расплава рассчитывали по формуле:

$$\rho = \Delta m / V \quad (1)$$

Калибровку ячейки проводили на чистом расплаве KCl. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [2], полученное отклонение составляет менее 3%.

Измерения проводили в следующей последовательности. Опытный образец смеси помещали в стеклоуглеродный тигель и устанавливали его во внутреннюю полость печи. Ячейку заполняли аргоном и поддерживали инертную атмосферу в ней до конца эксперимента. Далее плавил исследуемый состав, нагревая печь до требуемой температуры. После расплавления смеси следовала выдержка для установления

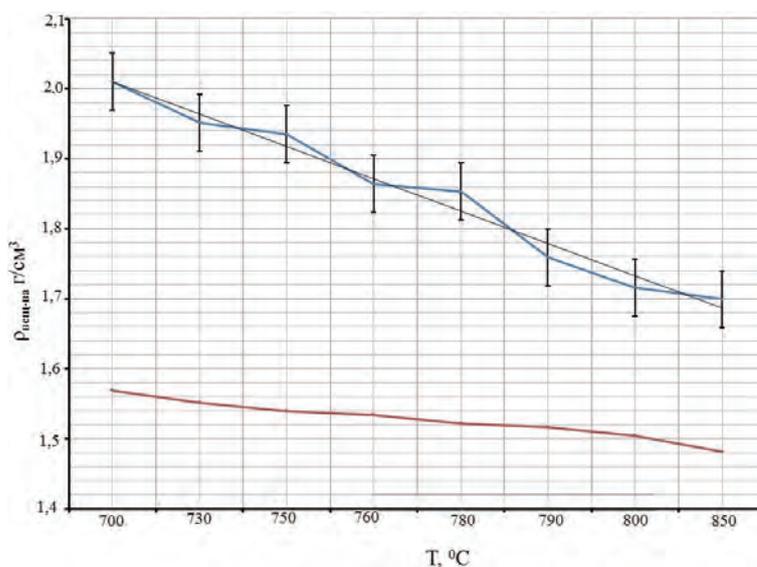


Рис. 1. График зависимости плотности расплава KF-KCl-K₂TiF₆ от температуры; — KF-KCl-K₂TiF₆; — KCl

равновесия. При этой температуре никелевый цилиндр погружали в расплав и регистрировали изменение массы образца. Измерения проводили 5 раз при одной и той же температуре, чтобы учесть ошибку взвешивания. Затем изменяли температуру и повторяли опыт.

Измерение плотности расплава KF-KCl-K₂TiF₆ проводили в интервале температур 700–850 °C. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

При нагревании исследуемой смеси плотность монотонно уменьшается, что свидетельствует о подчинении закону идеальных смесей. Изменение плотности описывается уравнением:

$$\rho = 2,0568 - 4,63 \cdot 10^{-2} \cdot T \pm 2\% \quad (2)$$

где, ρ – плотность г/см³; T – температура, °C.

Список литературы

1. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and surface tension of alkali halides and their binary mixtures. *Electrochim. Acta.*, 1982.– Vol.27.– №11.– P.1551–1563.
2. Морачевский А.Г. *Справочник по расплавленным солям.*– Л.: Химия, 1971.– С.24.
3. Исаков А.В. *Дисс. Электролитическое получение кремния из га-логенидных и оксидно-галогенидных расплавов канд. хим. наук.*– Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2013.– С.25–30.