

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Индык Денис Викторович

**ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ СВИНЦА
ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ТЕТРАМЕТИЛСВИНЦА**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Егоров Н.Б.

Томск 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор и его анализ	10
1.1 Применение стабильных изотопов свинца и перспективы их использования.....	10
1.2 Требования, предъявляемые к процессу получения стабильных изотопов из газообразных изотопно-обогащенных веществ.....	16
1.3 Синтез тетраметилсвинца и его физико-химические свойства.....	19
1.4 Реакции деалкилирования тетраметилсвинца.....	24
1.5 Аналитическое определение алкилгалогенидов свинца	30
1.6 Обзор методов получения металлического свинца и его очистки.....	33
1.7 Выводы по главе 1	40
Глава 2. Термодинамический расчет реакций деалкилирования тетраметилсвинца галогенами	41
2.1 Расчет энергии Гиббса реакций взаимодействия тетраметилсвинца с галогенами.....	41
2.2 Выбор галогенирующего агента изотопно-обогащенного тетраметилсвинца.....	46
2.3 Выводы по главе 2.....	48
Глава 3. Материалы и методы исследования.....	49
3.1 Используемые химические реагенты и их подготовка	49
3.2 Получение продуктов деалкилирования тетраметилсвинца бромом и методы их физико-химического анализа.....	52
3.3 Анализ изотопного и примесного состава металлического свинца.....	54
3.4 Количественный анализ продуктов деалкилирования тетраметилсвинца бромом.....	55
3.4.1 Определение условий спектрофотометрического анализа метилбромидов свинца с 1,5-дифенилтиокарбазоном	56
3.4.2 Определение условий спектрофотометрического анализа диметилдибромида свинца с 4-(2-пиридилазо)-резорцином	61

3.5 Методики проведения кинетических экспериментов	64
3.5.1 Методика исследования кинетики взаимодействия тетраметилсвинца с бромом	64
3.5.2 Методики исследования кинетики взаимодействия метилгалогенидов свинца с бромом	67
3.6 Выводы по главе 3	69
Глава 4. Исследование процесса взаимодействия тетраметилсвинца с бромом в тетрахлорметане	70
4.1 Исследование продуктов взаимодействия тетраметилсвинца с бромом	73
4.2 Исследование кинетики бромирования тетраметилсвинца	77
4.2.1 Исследование кинетики образования триметилбромида свинца	77
4.2.2 Исследование кинетики образования диметилдибромида свинца	78
4.3 Исследование процесса пиролиза метилгалогенидов свинца	81
4.4 Исследование кинетики образования бромида свинца (II)	86
4.5 Выводы по главе 4	91
Глава 5. Химическая переработка изотопно-обогащенного тетраметилсвинца до стабильных изотопов свинца и его практическая реализация	94
5.1 Описание способа получения металлического свинца из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца	94
5.1.1 Стадия переконденсации тетраметилсвинца в реактор	98
5.1.2 Стадия бромирования тетраметилсвинца	99
5.1.3 Стадия дистилляционной очистки бромида свинца (II)	100
5.1.4 Стадия восстановления бромида свинца (II) до свинца	102
5.1.5 Стадия восстановительной плавки свинца	102
5.2 Практическая реализация разработанного способа	104
5.3 Экономические аспекты разработанного способа	106
5.4 Выводы по главе 5	107
Выводы	108
Список литературы	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время на разделительных предприятиях России в рамках конверсионной деятельности, выполняются работы по развитию производства неядерной продукции. К перспективным видам неядерной продукции относятся стабильные изотопы, применяемые в различных областях науки и технике, и потребность в которых постоянно возрастает.

Не являются исключением и стабильные изотопы свинца, которые имеют практическое применение в геологии и археологии в качестве эталонов для датирования объектов, в медицине как стартовый материал для синтеза радионуклидов ^{201}Tl , ^{205}Bi и ^{206}Bi , а также в научных исследованиях в виде мишеней для производства сверхтяжелых элементов.

Наряду с этим одной из самых перспективных областей применения стабильных изотопов свинца является их использование в качестве теплоносителя для ядерно-энергетических установок с промежуточным и быстрым спектром нейтронов. В России изучением возможности использования стабильных изотопов свинца в качестве теплоносителя интенсивно занимаются в АО «ГНЦ РФ – ФЭИ». Исследования показывают, что изотоп свинца ^{208}Pb характеризуется низким поглощением нейтронов и слабым их замедлением, что позволяет рассчитывать на минимизацию начальной загрузки ядерным топливом быстрого критического реактора, а также на ужесточение нейтронного спектра активной зоны и бокового экрана реактора на быстрых нейтронах. Проведенные расчеты также указывают на то, что при использовании изотопа свинца ^{206}Pb в качестве теплоносителя генерация высокотоксичных долгоживущих радионуклидов – ^{210}Pb , ^{207}Bi , ^{208}Bi и ^{210}Po может быть снижена до безопасного уровня. Если же использовать в качестве теплоносителя изотоп свинца ^{207}Pb , то удастся избежать еще и накопления другого опасного долгоживущего радионуклида – ^{205}Pb .

Свинец не имеет летучих неорганических соединений и для разделения его изотопов в качестве рабочего вещества в центрифужной технологии используется легколетучее органическое соединение – тетраметилсвинец. После наработки на разделительных каскадах изотопно-обогащенного тетраметилсвинца требуется

получить из него стабильные изотопы свинца в металлической форме, которая наиболее пригодна для хранения и дальнейшего использования.

Стоимость стабильных изотопов высока, поэтому при переработке тетраметилсвинца должны быть минимизированы их потери, а также исключено изотопное разбавление и достигнута высокая химическая чистота. В связи с этим разработка эффективного способа получения стабильных изотопов свинца высокой химической чистоты из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца является актуальной.

Степень разработанности темы исследования. Синтез и физико-химические свойства тетраметилсвинца хорошо изучены благодаря его использованию в качестве присадок к бензину для двигателей внутреннего сгорания. Изучением синтеза и свойств свинецорганических соединений, в том числе и тетраметилсвинца, занималось большое число исследователей, например, Н. Gilman, G. Calingaert, F. Huber, R.J.H Clark, F. Paneth, A. Polis, G. Grüttner, E. Krause, К.А. Кошечков, А.П. Александров, А.Н. Несмеянов, В.Н. Ипатьев, Г.А. Разуваев, И.Ф. Богданов, Д.А. Зорин, Б.Г. Грибов и др.

Несмотря на то, что тетраметилсвинец на первый взгляд представляется удобным и простым источником для получения металлического свинца, литературные сведения о его разложении при нагревании, УФ-облучении в растворах или в процессе химических реакций с различными реагентами указывают на то, что при этом получается металлический свинец в той или иной степени загрязненный углеродом и другими примесями, иногда не установленного состава, удаление которых является не простой, а в некоторых случаях и неразрешимой задачей. В этом случае получение металлического свинца сопровождается его значительными потерями, что при химической переработке изотопно-обогащенных веществ недопустимо.

К моменту начала работы над диссертацией как в российских, так и зарубежных научных изданиях, а также в патентной литературе отсутствовали сведения о способе получения стабильных изотопов свинца в металлической форме

из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца. Это указывает, что тема настоящего исследования не являлась разработанной.

Цель работы: Разработка способа получения стабильных изотопов свинца при химической переработке изотопно-обогащенного тетраметилсвинца.

Основные задачи исследований:

1. Провести термодинамический анализ химических реакций взаимодействия тетраметилсвинца с галогенами и обосновать выбор деалкилирующего агента.

2. Изучить продукты деалкилирования тетраметилсвинца и определить условия их образования, а также выяснить возможность получения из них металлического свинца.

3. Выбрать метод и установить условия аналитического определения продуктов деалкилирования тетраметилсвинца.

4. Исследовать кинетику деалкилирования тетраметилсвинца и образующихся при этом промежуточных продуктов.

5. Разработать способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. На основании данных спектрофотометрии, ИК-спектрометрии и рентгенофазового анализа установлено, что состав промежуточных продуктов деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане в интервале температур от 263 до 293 К определяется мольным соотношением тетраметилсвинца и брома. При мольных соотношениях «бром/тетраметилсвинец» от 0,1 до 1 при деалкилировании образуется триметилбромид свинца; с увеличением мольных соотношений от 1 до 2,5 образуется смесь продуктов, состоящая из триметилбромида свинца и диметилдибромида свинца; выше мольного соотношения, равного 2,5, при деалкилировании образуется только диметилдибромид свинца.

2. Изучена кинетика деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане. Установлено, что стадия жидкофазного бромирования

описывается кинетическим уравнением второго порядка с константой скорости реакции $0,073 \pm 0,0006 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 298 К и значением величины кажущейся энергии активации 2,2 кДж/моль.

3. Изучена кинетика деалкилирования твёрдых триметилбромида свинца и диметилбромида свинца раствором брома в тетрахлорметане. Значения кажущейся энергий активации реакций при мольном соотношении «бром/метилбромид свинца», равном 1,5, составили: для деалкилирования триметилбромида свинца – 19 кДж/моль; для деалкилирования диметилбромида свинца – 15,6 кДж/моль. Это указывает, что ускорение реакций деалкилирования можно обеспечить интенсификацией массообменных процессов.

4. Разработан и апробирован способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, включающий стадии бромирования тетраметилсвинца при мольном соотношении «бром/тетраметилсвинец», равном 4, в тетрахлорметане, дистилляционную очистку бромида свинца (II) при температуре 1123 К в токе аргона, восстановление бромида свинца (II) насыщенным водным раствором боргидрида калия до металлического свинца и его плавку в токе водорода при температуре 923 К, с выходом по металлическому свинцу более 97 % и химической чистотой не менее 99,9 %.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате выполнения диссертационной работы расширены представления о взаимодействии тетраметилсвинца с галогенами. На основании квантово-механических расчетов установлены значения стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий образования галогенидов триметилсвинца, дигалогенидов диметилсвинца, тригалогенидов метилсвинца, которые являются основой для термохимических расчетов.

На основании комплексного анализа теоретических и экспериментальных результатов исследований разработан способ получения стабильных изотопов свинца при химической переработке изотопно-обогащенного тетраметилсвинца с химической чистотой не менее 99,9 % масс. при суммарных потерях по целевому

продукту (металлическому свинцу) не более 3 %. Результаты научно-исследовательских работ по получению стабильных изотопов свинца из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца были использованы на Заводе разделения изотопов АО «Сибирский химический комбинат» для получения товарных форм стабильных изотопов свинца, что подтверждается актом об использовании результатов (№ 40-41/5915 от 29.12.2011 г.).

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследовательской работы заключалась в комплексном анализе и системном подходе к изучению литературы российских и зарубежных авторов по исследуемой теме; в выборе приемлемого деалкилирующего агента изотопно-обогащенного тетраметилсвинца; экспериментальном определении условий химической переработки легколетучего изотопно-обогащенного тетраметилсвинца в нелетучий продукт, пригодный для получения из него стабильных изотопов свинца в металлической форме с необходимой химической чистотой и потерями не более 3 %.

В исследованиях использовали рентгенофазовый и атомно-эмиссионный анализ, спектрофотометрию и ИК-спектроскопию, термогравиметрический и дифференциально-термический методы, а также масс-спектрометрию.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Условия деалкилирования изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, обеспечивающие минимизацию его потерь, заключающиеся в бромировании тетраметилсвинца в тетрахлорметане при мольном соотношении «бром/тетраметилсвинец», равном 4:1, при температуре 273,15 К с последующим ее повышением до 349,95 К и изотермической выдержке для полного перевода промежуточных метилгалогенидов в бромид свинца (II).

2. Кинетические закономерности процессов ступенчатого деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане, обеспечивающие образование бромида свинца (II), являющегося исходным соединением для получения металлического свинца.

3. Способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, включающий стадии бромирования, дистилляционную очистку бромида свинца (II), восстановление бромида свинца (II) до металлического свинца с выходом по металлическому свинцу более 97 % и химической чистотой не менее 99,9 %.

Степень достоверности и качество полученных в диссертационной работе научных и прикладных результатов работы подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов анализа, дополняющих друг друга (рентгенофазовый, масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный анализы, спектрофотометрия и ИК-спектроскопия, термогравиметрический и дифференциально-термический методы), а также использованием современных способов статистической обработки результатов экспериментов.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 работах, из них 5 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК, а также 2 индексируемых Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретение, 5 тезисах в материалах конференций.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XIII и XIV Международные конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», г. Звенигород, 2009 и 2010 гг.; XVI Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии», г. Томск, 2010 г.; Международная научная конференция «Новейшие научные достижения», г. София, 2013 г.; Международная научная конференция «Дни науки», г. Премышль, 2013 г.; Международная научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение», г. Томск, 2014 г; Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2016 г.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, пять глав, заключение и список используемой литературы из 230 наименований. Работа изложена на 135 страницах, содержит 50 рисунков и 21 таблицу.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ЕГО АНАЛИЗ

1.1 Применение стабильных изотопов свинца

и перспективы их использования

Свинец (Pb) природного состава состоит из смеси четырёх стабильных изотопов: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb ; средняя относительная распространенность в природной смеси которых соответственно равна: 1,4245 %, 24,1447 %, 22,0827 %, 52,3481 %. Последние три изотопа являются конечными продуктами радиоактивного распада урана, актиния и тория. Поэтому изотопный состав Pb весьма разнится для образцов различных месторождений [1].

Каждый из стабильных изотопов Pb находит применение в науке и технике. Изотопы ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb используют для создания изотопных эталонов Pb, применяемых в геологических, археологических, экологических и медицинских целях [2-5]. Изотопные эталоны Pb применяются при масс-спектрометрическом определении методом изотопного разбавления его количественного и изотопного состава для датирования различных объектов [6, 7].

Стабильные изотопы Pb могут служить исходным материалом для производства радиоактивных изотопов, получаемых путем облучения в ядерных реакторах или в циклотронах [8].

При облучении мишени из обогащенного стабильными изотопами ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb протонным пучком с энергией 100 МэВ возможно получить радионуклид ^{201}Tl , который широко применяется в ядерной медицине для исследований сердечно-сосудистых заболеваний благодаря своим ядерно-физическим и биологическим характеристикам [9].

В работе [10] были определены выходы ^{201}Tl , ^{200}Tl и ^{202}Tl из мишеней Pb, обогащенных изотопами ^{208}Pb , ^{207}Pb и ^{206}Pb , при облучении их протонами с энергией 100 МэВ на линейном ускорителе.

Методы радиохимического выделения радиоталлия ^{201}Tl из мишеней стабильных изотопов Pb представлены в [11]. С точки зрения выделения ^{201}Tl из мишени изотопно-обогащенного Pb имеют преимущества перед мишенью из таллия [2, 12].

Изотопы ^{206}Pb и ^{207}Pb могут использоваться для производства медицинских радиоизотопов висмута – ^{205}Bi и ^{206}Bi , которые применяются для исследований локализации опухолей и изучения метаболизма висмута [13, 14].

Стабильные изотопы Pb используются в качестве мишени для производства сверхтяжелых элементов и других научных исследованиях [15-22]. Метастабильный изотоп $^{204\text{m}}\text{Pb}$ применяется в координационной химии Pb [23].

Перспективно использование стабильных изотопов Pb в изотопно-модифицированных полупроводниках $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}-\text{Pb}^n\text{S}^x, \text{Pb}^n\text{Se}^y, \text{Pb}^n\text{Te}^z$, где n – массовое число стабильных изотопов Pb; x, y и z – массовые числа стабильных изотопов серы, селена и теллура соответственно. В работах [24, 25] приведены рассчитанные различными квантово-механическими программами термодинамические характеристики халькогенидов Pb с различным изотопным составом Pb, серы, селена и теллура.

Для ядерной энергетики Pb привлекателен благодаря ряду присущих ему ядерно-физических и теплофизических свойств. В связи с этим в настоящее время Pb или сплав Pb-Bi рассматриваются в качестве жидко-металлического теплоносителя быстрых реакторов повышенной безопасности и ускорительно-управляемых подкритических реакторов. Отмечается относительно низкая стоимость и высокая распространённость Pb [26].

Однако, как показывают имеющиеся к настоящему времени расчеты, облучение Pb с природным изотопным составом в спектрах реакторов на быстрых нейтронах и электроядерных установках приводит к накоплению в опасных количествах долгоживущих и высокотоксичных нуклидов (изотопов Po) [27].

Среди реакций трансмутации ядер Pb, вследствие взаимодействия с нейтронами, преимущественно протекающих в активной зоне реактора на быстрых нейтронах, следует выделить схему превращений ^{208}Pb (рисунок 1.1).

Изотоп ^{208}Pb , содержащийся в природной смеси в количестве более 52 %, при реакции (n, γ) приводит к образованию стабильного висмута ^{209}Bi со скоростью 0,1 г/кг теплоносителя/год. Нарбатываемый ^{209}Bi , в свою очередь, является источником образования радиоизотопов висмута ^{207}Bi ($T_{1/2} = 31,55$ лет, энергия

γ -излучения близка к 1 МэВ) и ^{208}Bi ($T_{1/2} = 3,68 \cdot 10^5$ лет, энергия γ -излучения равна 2,6 МэВ). Радиоизотоп ^{210}Po , также образующийся в реакторах в реакциях с ^{209}Bi , также является высокотоксичным 100 % α -излучателем ($T_{1/2} = 138,4$ дня, $E = 5,3$ МэВ), как и ^{209}Po ($T_{1/2} = 10^2$ года, $E = 4,8$ МэВ), образующийся в результате реакции типа $(n, 2n)$.

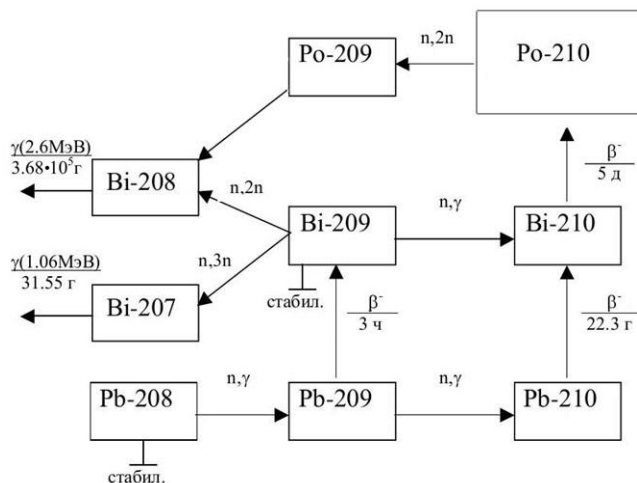


Рисунок 1.1 Схема превращений ядер изотопа ^{208}Pb в результате протекания ядерных реакций вида $(n, _)$, $(n, 2n)$ и $(n, 3n)$, доминирующих в активной зоне быстрого реактора [27]

Данные изотопы подпадают под жесткий контроль норм радиационной безопасности: уровень освобождения этих радионуклидов от радиационного контроля составляет $1 \cdot 10^4$ Бк/кг [28]. Накопление радиоизотопов чревато особой опасностью в случае так называемой запроектной аварии реактора на быстрых нейтронах, сопровождающейся разгерметизацией корпуса реактора и контейнмента [29].

В качестве малоактивируемого теплоносителя предложено использовать металлический Pb, обогащенный по изотопу ^{206}Pb [30]. В работе [31] были проведены расчеты удельной активности нуклидов-трансмутантов в теплоносителях из Pb природного изотопного состава и обогащенного до 100 % по изотопу ^{206}Pb после их эксплуатации в реакторе на быстрых нейтронах в течение 30 лет.

Расчеты показали, что оперативная активность облученного Pb с природным изотопным составом обусловлена в основном трансмутацией крайних стабильных изотопов свинца – ^{204}Pb и ^{208}Pb , которые ответственны за генерацию $^{204\text{m}}\text{Pb}$ и ^{210}Po

соответственно. Из результатов расчетов также следует, что при использовании теплоносителя на основе высоко-обогащенного (до 100 %) изотопа ^{206}Pb вместо Pb с природным изотопным составом, выброс активности, связанной с распадом $^{204\text{m}}\text{Pb}$, уменьшается на два порядка, а выброс активности, обусловленный ^{210}Po , снижается на четыре порядка [31].

Таким образом, данные факты указывают о преимуществах использования ^{206}Pb в качестве теплоносителя относительно Pb с природным изотопным составом.

Перспективы использования изотопа ^{208}Pb в качестве материала мишени и blankets, а также теплоносителя для реакторов на быстрых нейтронах рассматриваются в монографии [32].

Изотоп ^{208}Pb характеризуется малым сечением радиационного захвата нейтронов [33]. Это означает, что при использовании ^{208}Pb в качестве теплоносителя в реакторах на быстрых нейтронах потери нейтронов будут меньшими, чем в реакторах, охлаждаемых Pb природного изотопного состава и, следовательно, для выработки тепловой мощности, которая пропорциональна количеству делящегося вещества и действующему потоку нейтронов, может понадобиться меньшая начальная загрузка ядерного топлива. В расчетах, проведенных для электроядерной установки с тепловой мощностью blankets 80 МВт, было показано, что использование теплоносителя из ^{208}Pb вместо Pb с природным изотопным составом приводит к увеличению потока нейтронов в активной зоне в среднем в 1,5 раза. В этом случае для поддержания номинальной тепловой мощности электроядерной установки потребуется исходное содержание плутония в уран-плутониевом топливе, равное 15 % от массы всего топлива [34].

В специальных электроядерных установках нередко требуется создать жесткий спектр нейтронов для выжигания трансурановых элементов ^{237}Np , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{244}Cm . С точки зрения ужесточения нейтронного спектра и выжигания младших актинидов использование теплоносителя ^{208}Pb представляется весьма перспективным [35].

Учитывая высокую рабочую температуру свинцового теплоносителя, предложен модифицированный более низкотемпературный теплоноситель состава

^{208}Pb (80%)-Bi (20 %) или ^{208}Pb (90%)-Bi (10 %) в качестве слабо замедляющего материала [36]. По мнению авторов, такой модифицированный теплоноситель может быть использован как в мишени, так и в бланкете электроядерной установки следующего поколения [37].

Учитывая приведенные преимущества изотопно-обогащенного металлического Pb, можно прогнозировать рост спроса на его стабильные изотопы.

В качестве сырья для получения ^{208}Pb может быть использована либо природная смесь изотопов, либо «радиогенный» Pb, в котором содержание ^{208}Pb может варьироваться от 87 % до 93 % [33, 38 - 40]. Однако и в том и другом случае необходимо проводить разделение (дообогащение) изотопов Pb, так как максимальных преимуществ в характеристиках быстрых реакторов можно добиться только при использовании в качестве теплоносителя практически изотопно-чистого ^{208}Pb [41].

Для разделения стабильных изотопов Pb можно использовать электромагнитное разделение [42, 43], лазерный метод разделения [44 - 46], метод ионно-циклотронного резонанса [48] и метод газового центрифугирования [50].

Последние три метода применимы для получения больших количеств стабильных изотопов Pb, в то время как электромагнитное разделение позволяет получать небольшие количества высоко-обогащенных стабильных изотопов Pb, характеризуется низкой производительностью по целевым изотопам и, как следствие, высокой себестоимостью конечной продукции [43].

Лазерный метод разделения в литературе обсуждается уже достаточно давно не только для получения больших количеств стабильных изотопов Pb, но и для получения низкорadioактивного Pb, обедненного по ^{210}Pb , который предполагается использовать в микроэлектронике [47]. Однако данный метод в отношении разделения изотопов Pb отработан в значительной степени только в лабораторных условиях [41].

Метод ионно-циклотронного резонанса (ИЦР) для разделения стабильных изотопов интенсивно развивается и проведены эксперименты по получению плазмы металлов с характеристиками, необходимыми для ИЦР-разделения

изотопов, в том числе и Pb [49]. Однако в этом методе имеются трудности в достижении разделительного эффекта при малой относительной разности масс изотопов, поэтому задача разделения для таких изотопов до конца не решена [48].

Метод газового центрифугирования является в настоящее время самым эффективным и производительным не только для получения изотопов урана, но и для разделения 20 химических элементов средних и тяжелых масс, в том числе и для разделения стабильных изотопов Pb [50]. Промышленного метода разделения изотопов Pb, конкурирующего с центрифужным, в настоящий момент не существует. Это свидетельствует о том, что в ближайшей перспективе метод газового центрифугирования будет основным для получения обогащенных изотопов свинца в промышленном масштабе.

Требования, предъявляемые к рабочим веществам, используемым в газовых центрифугах при разделении стабильных изотопов, подробно описаны в [50]. Основными параметрами, определяющими возможность использования летучего соединения, являются давление его насыщенных паров, химическая и температурная стойкость, максимально возможное содержание рабочего элемента в молекуле.

Свинец не имеет летучих неорганических соединений, поэтому для разделения его изотопов в качестве рабочего вещества в центрифужной технологии используется легколетучее и термостабильное металлоорганическое соединение – тетраметилсвинец ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$). Физико-химические свойства $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ достаточно хорошо изучены и установлена его совместимость с материалами центробежного оборудования [2].

Обогащенные центрифужным методом стабильные изотопы (за исключением инертных газов) применяются в основном в твердофазном состоянии, как правило, в элементном виде или в виде оксидов. Поэтому требуется химическая переработка, позволяющая переводить газообразные изотопно-обогащенные вещества до товарной формы.

Рассмотрим более подробно требования, предъявляемые к химической переработке газообразных изотопно-обогащенных веществ до товарных форм стабильных изотопов.

1.2 Требования, предъявляемые к процессу получения стабильных изотопов из газообразных изотопно-обогащенных веществ

Этап химической переработки газообразных изотопно-обогащенных веществ является наиболее ответственной стадией производственного цикла получения товарных форм стабильных изотопов, связанной с выполнением химических задач, которые осложняются тем, что изотопные вещества имеют высокую стоимость и ограниченное количество исходного вещества.

Анализ способов и схем получения товарных форм стабильных изотопов из их летучих галогенидов [2, 51 - 64], металлоорганических соединений [2, 65 - 67], гидридов [68, 69], фосфинов [70, 71], оксидов [2, 72 - 74] и карбониллов [2, 75], а также методов очистки стабильных изотопов [76 - 91] позволил сформулировать требования, предъявляемые к получению товарных форм стабильных изотопов из газообразных изотопно-обогащенных веществ.

Первостепенными требованиями в технологии получения товарных форм стабильных изотопов из газообразных изотопно-обогащенных веществ являются:

1. Минимизация потерь. Наибольшие потери целевого изотопа возможны из-за высокой летучести изотопно-обогащенного вещества, поэтому на первой стадии химической переработки его переводят в нелетучую устойчивую форму в герметичном реакторе с использованием химических, физических или физико-химических процессов. При этом реакционные условия должны быть такими, чтобы процесс протекал до конца быстро, но спокойно, без взрывов и воспламенений.

Потери целевого изотопа могут происходить на каждом этапе химической переработки: потери при очистке из-за неполного разделения компонентов; потери с фильтратами из-за растворимости; потери с твердыми осадками из-за соосаждения или адсорбции; потери при упаривании, просушивании и

прокаливании осадков из-за летучести; потери при восстановлении оксидов до металлов и получении металлических слитков из-за высокой упругости паров; потери при растирании и пересыпании из-за прилипания или механического уноса мелкодисперсных частиц; потери проб при физико-химическом анализе примесного и изотопного состава товарных форм стабильных изотопов.

Сокращение количества стадий химической переработки ведет к уменьшению потерь целевого изотопа, что снижает стоимость конечного продукта, поэтому при выборе схемы химической переработки исходят из технологичности процесса. Выбранная схема химической переработки должна обеспечить получение товарной формы целевого изотопа с необходимой химической чистотой и потерями от 1 до 10 % за 2-3 стадии.

2. Достижение необходимой химической чистоты. Для получения высокочистого целевого изотопа используют различные варианты химических, физико-химических и физических методов очистки веществ. Химическая очистка происходит на стадии синтеза рабочего вещества для центрифужного разделения изотопов, а также на стадии термического разложения изотопно-обогащенного газообразного вещества.

Для удаления примесей в синтезированном рабочем веществе его дополнительно очищают с использованием ректификации. В процессе центрифугирования помимо разделения изотопов происходит дополнительная очистка изотопно-обогащенного продукта.

Из известных физико-химических методов очистки наиболее часто используется электрохимическое восстановление, при котором совмещаются процессы очистки и получения изотопно-обогащенного металла. Процессы экстракции и ионного обмена применяются в основном для концентрирования изотопно-обогащенных веществ при переработке жидких и твердых отходов, которые появляются и накапливаются при химической переработке газообразных изотопно-обогащенных веществ.

На заключительных стадиях глубокой очистки и рафинирования в технологии получения товарной формы стабильного изотопа преимущественно используются

физические или физико-химические методы, а также комбинации физических и химико-термических методов, обеспечивающих получение высокочистых образцов моноизотопов.

Заказчики изотопной продукции предъявляют жесткие требования по химической чистоте моноизотопной продукции. Особенно химическая чистота важна, если обогащенные изотопы предполагают использовать в метрологии; в качестве стартового материала для получения радиоизотопа, применяемого в медицине; элементов интегральных схем; полупроводниковых структур; радиационно-стойких детекторов ионизирующих излучений и др. Поэтому на всех стадиях химической переработки следует обеспечивать должную чистоту, тщательно подготавливать химические реагенты, очищая их от примесей, использовать инертные высокочистые газы, а также подбирать конструкционные материалы аппаратуры, не загрязняющие целевой изотоп.

3. Исключение изотопного разбавления. Изотопное разбавление может происходить при контакте газа, раствора или расплава, содержащими моноизотоп, с химическими реагентами и конструкционными материалами, содержащими химический элемент с природным изотопным составом, аналогичным химическому элементу моноизотопа.

Изотопного разбавления можно избежать, используя для изготовления реактора и других приемных емкостей химически стойких материалов по отношению к изотопно-обогащенному веществу, а также глубоко очищенные химические реагенты от примеси, способной изменять изотопную концентрацию. Одним из решений проблемы изотопного разбавления может быть футеровка поверхности реактора защитным покрытием из материала, обогащенного тем же изотопом, что и выделяемый моноизотоп [92].

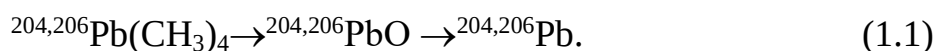
Другими желательными характеристиками технологии получения товарных форм стабильных изотопов из газообразных изотопно-обогащенных веществ являются:

4. Возможность получать по разработанной технологии изотопы как в граммовых, так и многокилограммовых количествах.

5. Используемые в технологии химические реагенты должны быть легко доступны и не дороги, а их очистка, хранение и использование не представлять значительных трудностей.

6. Технологический процесс должен осуществляться с минимальными экономическими затратами и обеспечивать безопасность персонала и экологичность.

Этим требованиям должен соответствовать процесс переработки изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. В открытой литературе отсутствуют данные о способах или технологических схемах получения товарных форм стабильных изотопов Pb из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, за исключением упоминания схемы 1.1 в [2]:



К сожалению, в работе не раскрывается способ деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и не указаны выход и химическая чистота стабильных изотопов Pb.

Для выбора технологического способа получения металлического изотопно-обогащенного Pb из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с учетом требований, предъявляемых к получению товарных форм стабильных изотопов, необходимо рассмотреть и проанализировать литературные данные по его физико-химическим свойствам, способам синтеза, известным способам разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, а также по существующим методам получения металлического Pb, способов его очистки и количественного анализа.

1.3 Синтез тетраметилсвинца и его физико-химические свойства

Развитие химии органических соединений Pb подробно описано в монографии [93]. $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ больше известен своими противодетонационными свойствами и применялся (в некоторых странах до сих пор применяется) в качестве присадки к бензину для двигателей внутреннего сгорания. Технология производства $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ хорошо разработана. Существует несколько описаний промышленных установок по производству $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ [93 - 96].

Для синтеза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ могут применяться следующие способы, представляющие интерес для промышленности:

1. Взаимодействие солей Pb (II) с магниорганическими соединениями (реактив Гриньяра).
2. Электролиз комплексных металлоорганических соединений на свинцовом аноде.
3. Взаимодействие сплавов Pb и щелочных металлов с алкилгалогенидами в присутствии органических катализаторов.

Синтез $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с помощью реактива Гриньяра описан в работе [97], выход по целевому компоненту составляет около 70 %. Образование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ протекает по схеме 1.2:

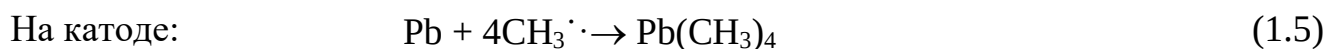


Данная схема отражает только общее направление процесса, который протекает более сложно [98]. В некоторых случаях вместо реактива Гриньяра для синтеза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ используют соединения лития. В работах [99, 100] показано, что при проведении реакции 1.3 выход $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ увеличивается до 80 %.



В литературе описано несколько электрохимических способов синтеза свинецорганических соединений. Синтез $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ можно осуществить тремя способами. Первый способ заключается в электролитическом восстановлении алкилгалогенидов (CH_3Br или CH_3I) на свинцовом катоде в растворе щелочи, анодом служит графит. При этом образуются четырехзамещенные свинецорганические соединения. Процесс ведется с диафрагмой при небольшой плотности тока и при температуре несколько ниже температуры кипения алкилгалогенида.

Наиболее вероятен следующий механизм электролитическом восстановлении алкилгалогенидов, где X – атом галогена:



Образующийся $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ отделяют перегонкой с водяным паром.

Второй способ электрохимических методов синтеза соединений типа R_4Pb (R – радикал) более развит и заключается в электролизе комплексных металлоорганических соединений на свинцовом аноде. Так, Циглер с сотрудниками предложили промышленный способ получения $Pb(C_2H_5)_4$, используя легкодоступные комплексные соединения алюминия [101]. По аналогичной схеме получают $Pb(CH_3)_4$. Сущность этого метода заключается в следующем.

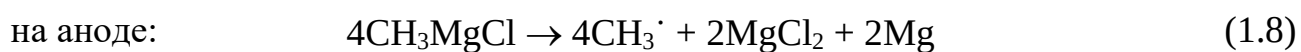
При электролизе $NaAl(CH_3)_4$ или $KAl(CH_3)_4$ на катоде выделяется щелочной металл, а на аноде – смесь, состоящая из $Pb(CH_3)_4$ и $Al(CH_3)_3$. Вследствие высокой температуры плавления комплексных соединений алюминия процесс получения $Pb(CH_3)_4$ ведут в среде тетрагидрофурана. Реакция протекает по следующей схеме:



Выделяющийся на катоде Na отделяют в виде амальгамы ртути, т.е. в виде катода используют ртуть, иначе $Pb(CH_3)_4$ оседает на поверхности анода и препятствует прохождению тока. Полученную амальгаму натрия разлагают водой на щелочь и водород, который используют в производстве гидрида натрия. Иногда выделяющийся на аноде $Pb(CH_3)_4$ и $Al(CH_3)_3$ разделяются с трудом. В этом случае к смеси прибавляют NaF , с которым $Al(CH_3)_3$ образует устойчивые комплексы. После этого $Pb(CH_3)_4$ легко выделяется из смеси перегонкой. Выход $Pb(CH_3)_4$ составляет более 90 % от теоретического [101].

Третий способ электрохимического синтеза $Pb(CH_3)_4$ основан на электролизе реактива Гриньяра [102].

Сначала синтезируют реактив Гриньяра в смеси, содержащей тетрагидрофуран и дибутиловый эфир диэтиленгликоля. Полученный CH_3MgCl подвергают электролизу в аппарате, в котором в качестве катода используются стальные стенки аппарата, а в качестве анода применяются свинцовые шарики. В результате электролиза образуются $MgCl_2$, Mg и $Pb(CH_3)_4$:



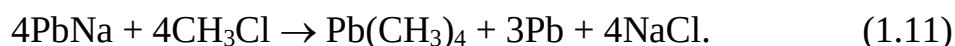
При этом металлический Mg реагирует с избытком CH_3Cl , снова превращаясь в реактив Гриньяра:

на катоде: $\text{Mg} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{MgCl}$. (1.10)

Выход $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ составляет более 95 %.

Электрохимический синтез в экономическом отношении представляется довольно успешным, но технологически и с точки зрения огнеопасности он менее предпочтителен.

Более важную роль в химии свинецорганических соединений имеет взаимодействие сплавов Pb и щелочных металлов с алкилгалогенидами. Открытая еще в 1853 г. [103], эта реакция стала основой промышленного метода получения некоторых соединений Pb - $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ получают аналогично по уравнению 1.11 [104]:



Реакция взаимодействия CH_3Cl со свинцовым сплавом протекает более медленно, чем с $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Для увеличения скорости реакции используются различные катализаторы. Наиболее часто в качестве катализаторов используются растворенные в эфире кислоты Льюиса – галогениды алюминия или соединения триалкилалюминия. В качестве катализаторов также могут выступать металлический алюминий, водные или спиртовые растворы аммиака, амины, гидриды алюминия и различные эфиры.

Давление паров CH_3Cl по сравнению с $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ более высокое, что создает большую опасность в работе. Для уменьшения давления паров CH_3Cl реакцию метилирования проводят в среде толуола.

Недостатками химического метода получения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ является побочное образование NaCl . Выделяющаяся соль образует с свинец-натриевым сплавом смесь, из которой технически сложно выделить $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Реакция приводит к полной утилизации Pb и протекает с выходом ~ 85 %.

Физико-химические свойства $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. При нормальных условиях $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, имеет тетраэдрическое строение с атомом Pb в центре [105], связь Pb–C - ковалентная [98]. Некоторые из свойств $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ приведены в таблице 1.1.

Физико-химические свойства $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ [98]

Свойства	Значение
Температура кипения при кПа 1,33	383 К
Температура плавления	245,65 К
Относительная плотность (вода = 1)	2,0
Растворимость в воде	0,02 г/л
Давление паров, кПа при 273 К	3,0
Относительная плотность пара (воздух = 1)	6,5
Относительная плотность смеси пар / воздух (воздух = 1)	1,23 (293 К)
Вязкость	0,57 сП (293 К)
Плотность	2,034 г/см ³ (273 К); 1,3 г/см ³ (298 К)
Температура вспышки	310,98 К
Температура самовоспламенения	527 К
Показатель преломления	1,5068 (293 К)
Теплота плавления	10,8 кДж/моль
Теплота парообразования	34,5 кДж/моль

$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, как и большинство металлоорганических соединений, относительно не реакционноспособен. Соединение проявляет стабильность на воздухе при комнатной температуре, не участвует в реакциях, свойственных металлоорганическим соединениям, таких, как присоединение к карбонильной группе. $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ проявляет стойкость к действию водных оснований и действию разбавленных кислот.

В целом $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ – довольно нестабильная жидкость и может разлагаться со взрывом при попытке дистилляции [98]. $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ практически нерастворим в воде, однако хорошо растворяется в органических растворителях. Подробно свойства и применение $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ рассмотрены в монографии [106].

В итоге следует отметить, что физико-химические свойства и рассмотренные способы синтеза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ изучены настолько, что позволяют говорить об этом соединении как далеко не уникальном.

Оценивая уровень развития технологии синтеза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, можно сделать вывод об отсутствии принципиальных проблем его крупномасштабного производства в случае начала активного его использования в промышленных объемах для получения стабильных изотопов Pb.

В литературе отсутствуют данные о получении из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ соединений Pb, поэтому можно предположить, что для их получения можно использовать химические реакции, в которых участвует полиизотопный $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

1.4 Реакции деалкилирования тетраметилсвинца

$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ преимущественно вступает в реакции двух типов (ионные и радикальные) с разрывом связи свинец – углерод [98].

Ионный механизм наблюдается при реакции с сильными кислотами, например, соляной кислотой или сильными основаниями – такими, как литийорганические соединения в эфирах, что приводит к отделению органической группы от атома Pb. Также он может диссоциировать под воздействием температуры по радикальному механизму [98].

Радикальный механизм разрыва связи углерод-свинец. Известно, что $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ имеет свойство при определенных условиях отдавать метильные группы по радикальному механизму. Электронно-дифракционные исследования показали, что межатомное расстояние между атомом свинца и углерода в $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ составляет 2,2 Å. Такое значительное межатомное расстояние приводит к ослаблению внутримолекулярных связей и уменьшению фото- и термоустойчивости, поэтому $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ фотохимически и термически неустойчив. Энергия связи Pb-C составляет 167 кДж/моль [107].

В работе [98] показано, что в результате пиролиза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при низком давлении в атмосфере благородного газа образуются продукты распада, содержащие свободные метильные радикалы.

Авторы работы [107] отмечают, что разложение $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ под воздействием УФ-излучения происходит с образованием свободных метильных радикалов.

В работах [108 - 110] авторы указывают на радикальный механизм разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при фотолизе, флэш-фотолизе и воздействии излучения эксимерного лазера.

Фотолиз $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Отмечено, что $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ медленно разлагается под действием дневного света [108]. Исследование разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, проведенного в растворе октана, 2,2,4-триметилпентана, в газовой фазе при воздействии УФ-излучения (253,7 нм), показало, что скорость разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ зависит от условий фотолиза. Также было отмечено, что облучение как растворенного, так и газообразного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ сопровождается образованием металлического Pb, который на воздухе частично окисляется до оксида и гидроксида Pb. Квантовый выход фотолиза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в растворе 2,2,4-триметилпентана с концентрациями $6,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $2,78 \cdot 10^{-3}$ моль/л составил соответственно 0,37 и 0,42. Для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, находящегося в газовой фазе, квантовый выход был равен 1,11.

Флэш-фотолиз $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ изучен в работе [109]. Процесс проводился в газовой фазе под воздействием вспышки света высокой интенсивности мощностью 2500 Дж в кварцевом реакторе длиной 100 мм, диаметром 25 мм, вдоль которого располагалась лампа. Как источник света, так и реактор были помещены внутрь цилиндрического алюминиевого рефлектора, покрытого внутри слоем оксида магния.

После фотолиза наблюдалось разложение $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, стенки реактора были покрыты плотной свинцовой пленкой, а давление в реакторе увеличивалось в два раза; данный результат не зависел от исходного давления в реакторе. ИК-анализ газообразных продуктов реакции показал присутствие C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 и C_2H_2 . Проводимые параллельно измерения показали, что по истечении 1-2 мс после начала процесса фотолиза стенки реактора становятся абсолютно непроницаемыми для света.

Предполагается, что реакция протекает с поэтапным разрывом связи, по радикальной схеме:



Выход по металлическому свинцу составляет 90 %.

Воздействие лазерного излучения. Разложение $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ под воздействием излучения эксимерного лазера рассмотрено в патенте [110], в котором предложен метод деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ путем взаимодействия излучения ArF эксимерного лазера (193 нм) с парами $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Реакция разложения сопровождается интенсивной вспышкой излучения в видимом спектре. Полученный в результате порошкообразный продукт был идентифицирован как металлический Pb . Эффективность процесса такова, что на один фотон возбуждения приходится разложение около 4000 молекул $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с высоким квантовым выходом цепной реакции. Увеличение квантового выхода может быть достигнуто увеличением объема реактора. В составе газообразных продуктов реакции было найдено: 64 % этана, 11 % этилена, 19 % метана и 6 % пропилена. Данные о степени превращения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в металлический Pb в патенте не приведены.

Пиролиз $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в статических и динамических условиях изучен довольно подробно в работе [111].

В статических условиях газообразный $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ подвергали нагреву в течение различных временных промежутков в интервале температур от 538 К до 893 К в трубке из термостойкого стекла, запаянной с двух сторон. В динамических условиях газообразный $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ пропускали через нагретую трубку в интервале температур от 823 К до 1093 К. В обоих случаях на поверхности трубки $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ разлагался с образованием твердых и газообразных продуктов.

В процессе пиролиза в статических условиях в интервале температур от 538 К до 638 К на стенках трубки наблюдалось образование смолистых веществ, содержащих металлический Pb и углерод. В интервале от 638 К до 733 К наблюдалось уменьшение количества углерода и смолистых веществ. В интервале температур от 823 К до 893 К наблюдалось образование легко отделимых от стенок свинцовых пленок.

В составе газообразных продуктов пиролиза были обнаружены ацетилен, изобутилен, пропилен, этилен, водород, метан и этан. Метан и этан в смеси присутствовали в наибольшем количестве.

В работе [112] показано, что термическое разложение, являясь наиболее простым методом получения чистых металлов из металлоорганических соединений, имеет значительный недостаток в виде загрязнения металла углеродом и карбидом металла. Удаление первого компонента не представляет сложности, тогда как удаление второго может быть осложнено образованием химической связи Pb-C [112].

Гидрогенизация $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ протекает при взаимодействии с H_2 . Образование Pb происходит при температуре от 448 К до 523 К и давлении 60 атм. В отсутствии этих факторов разложение $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ не имеет места [113]. При 473 К реакция активно протекает в течении от 12 до 36 ч с образованием основного количества Pb. С повышением температуры образование Pb увеличивается быстрее и при 523 К достигает 100 % [114].

Свинецорганические соединения наименее стабильны в присутствии кислорода по сравнению с органическими соединениями других элементов подгруппы кремния [115], при этом окисление $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ кислородом при комнатной температуре протекает очень медленно [116].

Окисление. В отсутствии освещения окисление $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ кислородом в растворителях или без них протекает с заметной скоростью при нагревании. Взаимодействие чистого $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с кислородом в соотношении 1:4 при 603 К в статических условиях и исходном давлении смеси 25 мм рт. ст. приводило к образованию оксида свинца (PbO), CO_2 , H_2 , CH_3OH и CH_4 при этом давление в смеси уменьшалось до 0,12 мм рт. ст. [117].

Разложение $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в смеси его с аргоном, аргоном и кислородом, а также с воздухом было исследовано в интервале температур от 890 К до 1060 К. Продуктом реакции разложения в инертной атмосфере являлся Pb, который в присутствии кислорода окислялся до PbO [118].

Исследование кинетики взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с озоном в жидкой и газовой фазах при атмосферном давлении в статических условиях показало, что реакционная способность $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в жидкой фазе существенно выше, чем в газовой. При этом реакционная способность $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в жидкой фазе заметно ниже

по сравнению с реакционной способностью его этильного аналога – $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ [119, 120].

Ионные реакции разрыва связи углерод-свинец. Отмечено [121], что в ряду металлоорганических соединений класса R_4Me (где R – радикал), химическая связь свинец – углерод имеет наименьшую энергию разрыва. Как следствие, связь свинец – углерод становится более доступной действию галогенов, кислот, а также воздействию света и температуры. $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ реагирует с галогенами или галогенидами водорода с разрывом связи свинец – углерод по ионному механизму. При взаимодействии с галогенидами водорода, являющимися более мягкими галогенирующими агентами, происходит отщепление одного или двух радикалов.

В работе [98] приведена общая схема взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с галогенами и галогенидами водорода в растворах бензена, эфирах, гексане, хлороформе или схожих растворителях, где X – галоген, R – метильный радикал:

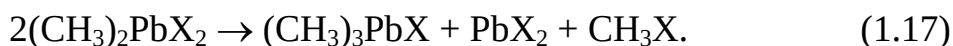


Таким образом, взаимодействие $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с галогенами и галогенидами водорода протекает с образованием R_3PbX или R_2PbX_2 (X – атом галогена). Скорость реакции зависит от температуры и концентраций реагентов. Моногалогениды, как правило, образуются первыми и далее переходят в дигалогениды при соответствующих условиях. Также отмечается, что $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, полученные при взаимодействии $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с HBr и HCl , содержат дополнительно PbBr_2 и PbCl_2 . Экспериментальные подтверждения приведенных выше данных опубликованы в [122, 123].

Авторы работы [124] приводят примеры синтеза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$. В работе [125] описан способ получения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ путем пропускания газообразного HCl через раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в тетрагидрофуране при температуре кипения смеси с выходом более 95 %.

Обобщения условий получения галогенидов Pb были сделаны в работе [98], где, в частности, отмечено, что при температуре 203 К образуется моногалогениды Pb, в то время как при температуре выше 248 К – дигалогениды Pb. Также отмечено, что невозможно заместить три метильных группы атомами брома таким образом, чтобы вещество оставалось в стабильном состоянии.

Дигалогениды $(\text{CH}_3)_2\text{PbX}_2$ неустойчивы и при температуре от 293 К до 333 К количественно разлагаются в водных растворах солей и диметилформамиде с образованием $(\text{CH}_3)_3\text{PbX}$ и PbX_2 по схеме [126]



Исследование механизма разложения $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$ при паровой дистилляции показало, что они более устойчивы, чем соответствующие диэтилгалогениды, и их разложение сопровождается образованием различных свинецсодержащих продуктов [127].

Сведений, посвященных изучению превращений $(\text{CH}_3)_3\text{PbX}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{PbX}_2$ при нагревании, нами в литературе не обнаружено. Учитывая, что метильные и этильные галогениды ведут себя подобно, то при их нагревании с целью получения свинецсодержащих продуктов следует ожидать схожих механизмов разложения.

Рассматривая химические реакции разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с точки зрения их использования для получения стабильных изотопов Pb в металлической форме из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ следует отметить, что, несмотря на то, что значения квантовых выходов металлического Pb при фотолизе, флэш-фотолизе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в органических растворах и в газовой фазе значительные, использовать данные методы для получения Pb с высоким выходом затруднительно вследствие образования на стенках фотохимического реактора свинцовых пленок, препятствующих попаданию квантов излучения внутрь реактора.

При пиролизе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ металлический Pb образуется в виде пылевидных осадков, различных пленок и чешуек с неравномерным распределением по поверхности реактора. Извлечение металлического Pb из реакторов возможно осуществить механическим соскабливанием или растворяя его в химических реагентах. Кроме этого, в результате пиролиза металлоорганических соединений

образуемый металл загрязняется карбидами, очистка от которых может являться сложно решаемой задачей.

Реакции гидрогенизации и окисления $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ протекают с образованием газообразных и промежуточных свинцовых соединений, разложение которых при нагревании может происходить с взрывом, что неприемлемо при работе с изотопно-обогащенной продукцией.

Приведенных выше недостатков лишен способ, основанный на реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами. Преимуществом данной реакции является возможность проведения деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в жидких органических растворителях с образованием нерастворимых соединений, что уменьшает вероятность потерь изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при переработке его различных объемов. Поэтому из всех рассмотренных химических реакций в качестве основной реакции перевода изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в изотопно-обогащенные нелетучие соединения Pb была выбрана реакция деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами в органических растворителях.

Однако, несмотря на то, что реакция деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами известна давно, в доступной нам литературе мы не обнаружили исчерпывающей информации об условиях и режимах ее протекания.

1.5 Аналитическое определение алкилгалогенидов свинца

При изучении реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами следовало ожидать образования в системе иона свинца (Pb^{2+}) и метилпроизводных свинца –триметилсвинца ($(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$) и диметилсвинца ($(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^{2+}$) [128], для количественного анализа которых необходимо было подобрать методику их индивидуального определения неразрушающим методом при одновременном присутствии в анализируемой пробе.

При сопоставлении имеющихся в литературе методов качественного и количественного анализа неорганических и органических свинецсодержащих соединений необходимо руководствоваться следующими критериями:

- *быстрота и простота* подготовки образца для анализа, вследствие неустойчивости $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^{2+}$;

- *специфичность* – вследствие вероятного нахождения в образце сразу нескольких химических форм Pb, органических $((\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ и $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^{2+}$) и неорганической (Pb^{2+});

- *точность* при определении минимальной концентрации – вследствие возможности нахождения соединений Pb на разных этапах протекания химической реакции в следовых количествах; доступность оборудования и реактивов.

После тщательной литературной проработки [129-144], был сделан вывод, что для решения данной аналитической задачи наиболее приемлемым является спектрофотометрический метод, так как он позволяет достаточно надежно доказать идентичность образца, в особенности – если имеются спектры эталонного образца или соответствующие литературные данные. Помимо этого, спектрофотометрический метод анализа можно использовать при массовых анализах.

В анализе различных объектов, содержащих Pb, фотоколориметрическим или спектрофотометрическим методами в основном используются два индикатора - 1,5-дифенилтиокарбазона (дитизон) и 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) [145 - 150].

Дитизон и ПАР – два важных фотометрических реагента, которые с ионом Pb^{2+} образуют устойчивые окрашенные комплексы с $\lg K_{\text{дитизон}} = 14,20$ и $\lg K_{\text{ПАР}} = 17,82$ [129].

Для того, чтобы одновременно в пробе определить ионы R_3Pb^+ , R_2Pb^{2+} и Pb^{2+} , можно использовать дитизоновый метод и устанавливать их концентрации в экстрактах (CCl_4 , CH_3Cl) соответственно при 424 нм, 500 нм и 540 нм [146]. Однако в работе [145] отмечено, что данный метод пригоден только в том случае, если концентрации одновременно определяемых ионов R_3Pb^+ , R_2Pb^{2+} и Pb^{2+} в экстрактах примерно одинаковые. Если же концентрации определяемых ионов существенно отличаются, то ошибка их определения значительно возрастает.

В работе [145] предложен метод определения алкилпроизводных с применением ПАР. Однако непосредственно с ним взаимодействуют только ионы R_2Pb^{2+} и Pb^{2+} , которые в водных растворах в интервале pH от 9 до 10 имеют светопоглощение при 520 нм. Поэтому их определение требует использования маскирующих реагентов и является многостадийным. Сначала определяют светопоглощение комплексов R_2Pb^{2+} -ПАР и Pb^{2+} -ПАР при 520 нм, затем маскируют ион Pb^{2+} этилендиаминтетрауксусной кислотой, снова измеряют светопоглощение при 520 нм. По разности значений находят содержание каждого компонента. Если в пробе содержится ион R_3Pb^+ , аликвотную пробу обрабатывают избытком I_2 в органическом растворителе, чтобы разрушить все алкилпроизводные; далее удаляют избыток I_2 его восстановлением, чтобы он не мешал определению. Затем проводят спектрофотометрическое определение дитизоновым методом и находят общее содержание Pb. По разнице между общим содержанием Pb в пробе и содержанием Pb в ионах R_2Pb^{2+} и Pb^{2+} находят содержание иона R_3Pb^+ .

Анализ известных аналитических методик определения алкилпроизводных с применением дитизона и ПАР показал, что в литературе все методики определения представлены с использованием тетраэтилпроизводных Pb и до сих пор точно не известно – при каких длинах волн происходит светопоглощение комплексов метилпроизводных Pb с дитизоном и ПАР. Не известны их молярные коэффициенты светопоглощения и метрологические характеристики определения.

Поэтому для количественного определения химических форм Pb, образующихся в системе $Pb(CH_3)_4$ -галоген, с использованием дитизона и ПАР потребовалось установить условия их спектрофотометрического определения.

1.6 Обзор методов получения металлического свинца и его очистки

В литературе присутствует значительный объем научной информации по химии и технологии Pb. В настоящем разделе литературного обзора сосредоточено внимание на тех методах и способах, которые могут быть использованы в

технологии получения товарных форм Рb с высоким изотопным обогащением, которыми чаще всего являются металлический Рb или оксид свинца РbО.

В настоящее время масштабы получения стабильных изотопов Рb незначительны, поэтому при рассмотрении получения изотопов Рb из изотопно-обогащенного $Pb(CH_3)_4$ необходимо ориентироваться на лабораторные методы, которые сводятся к получению малых количеств изотопов Рb в химически чистом виде в лабораторных аппаратах с последующим определением их состава по результатам количественного анализа.

Для уменьшения потерь стабильных изотопов Рb целесообразно использовать давно освоенные и изученные способы и методы их получения и очистки, а при их химической переработке – стремиться к получению продуктов, хорошо известных в химии Рb.

В лабораторных условиях для получения моноизотопов Рb предпочтительнее использовать гидрометаллургические способы, которые в отличие от пирометаллургических имеют меньше стадий и характеризуются меньшими потерями.

Схемы получения металлического Рb гидрометаллургическим способом сводятся к выделению Рb из чистых растворов с использованием электролиза, цементации или осаждения Рb восстановлением водородом [151 - 153].

Электролиз Рb из растворов изучен и не представляет затруднений. Однако для электролиза Рb используются растворимые и нерастворимые аноды, а также катоды из различных металлов, примеси которых попадают в катодный осадок, что требует дополнительного рафинирования Рb [154]. Кроме этого, для получения моноизотопов Рb с использованием электролиза нельзя использовать свинцовые катоды или аноды [155] с природным изотопным составом для предотвращения изотопного разбавления.

Применение электролиза для выделения стабильных изотопов Рb возможно, если в качестве катода использовать пластины из моноизотопного Рb, имеющего изотопную чистоту не хуже, чем у выделяемого из раствора стабильного изотопа Рb.

Для цементации Pb из водных растворов используют цинк, железо или амальгаму олова [152], при этом выделяющийся Pb отлагается непосредственно на металле-цементаторе, который значительно загрязняет металлический Pb, что приводит к необходимости его подвергать глубокой очистке [156].

Pb можно полностью осадить из водного раствора водородом в интервале pH от 4 до 10. Однако получить его при этом в элементном виде практически невозможно вследствие перехода металла в гидроксид. При этом процесс восстановления необходимо проводить в автоклаве при повышенном давлении водорода, которое необходимо для обеспечения его высокой концентрации в водном растворе [153].

Наиболее простым вариантом осаждения Pb восстановлением водородом является использование борогидридов щелочных металлов, кристаллы которых, растворяясь в воде, разлагаются с выделением водорода.

Борогидриды лития и натрия гигроскопичны, причем борогидрид лития при соприкосновении с небольшим количеством воды может воспламениться, а борогидрид натрия на воздухе довольно быстро притягивает влагу, превращаясь в дигидрат. Борогидриды калия, рубидия и цезия практически не гигроскопичны [157].

Выделяющийся при гидролизе борогидридов щелочных металлов водород восстанавливает ионы Pb с образованием мелкодисперсного Pb, что используется в аналитической химии для определения Pb в присутствии бария и для разделения Pb и цинка [158], а также для отделения от Pb серебра, золота, висмута, меди и палладия [159].

В работе [160] исследовали восстановление сульфата свинца (PbSO_4) борогидридом натрия (NaBH_4)



Способ получения мелкодисперсного Pb прост и заключается в медленном приливании к перемешиваемой водной суспензии PbSO_4 водного раствора NaBH_4 . Было определено, что длительность процесса восстановления в интервале температур от 293 до 303 К составляет от 5 до 10 мин. Полное осаждение Pb

происходит при значениях pH от 4 до 6. При этом Pb отделяется из амфотерных металлов – таких, как цинк, алюминий и др.

Наиболее доступными из борогидридов щелочных металлов являются борогидриды натрия и калия, но из-за гигроскопичности борогидрида натрия предпочтительнее для выделения высоко-обогащенных изотопов Pb использовать тетрагидридоборат калия (KBH_4).

Таким образом, легкость восстановления Pb в водных растворах, практическая необратимость реакции восстановления, высокая скорость ее протекания и несложное аппаратное оформление являются причинами предпочтительного использования KBH_4 для выделения изотопного металлического Pb из водных растворов или суспензий, содержащих изотопно-обогащенные по Pb соединения.

Полученный методом борогидридного восстановления мелкокристаллический Pb во влажном состоянии при контакте с воздухом частично окисляется до PbO . Поэтому плавку полученного порошка Pb необходимо проводить в восстановительной среде.

Для восстановления PbO до металлического Pb возможно использовать водород (H_2) [161 - 165], монооксид углерода (CO) [166 - 168], смесь монооксида и диоксида углерода (CO/CO_2) [169, 170] или углерод [171, 172]



Для выбора восстановителя при плавке высокоизотопного Pb, содержащего PbO , необходимо ориентироваться на скорость процесса восстановления и на температуру, при которой процесс восстановления протекает наиболее активно, так как давление паров Pb увеличивается с повышением температуры, что приводит к его потерям.

Взаимодействие между PbO и H_2 начинается при 433 К и устойчиво протекает с образованием металлического Pb при 513 К [162]. Повышение температуры ускоряет удельную скорость восстановления [163].

Восстановление PbO с использованием CO начинается при 458 К, что указывает на сравнительно легкую восстанавливаемость PbO [167]. Исследование кинетики восстановления PbO с использованием H₂, CO и их смесями показало, что скорость восстановления с применением H₂ в начальном периоде в интервале температур от 703 К до 813 К в ~ 2,4-3,0 выше, чем в случае восстановления CO, а добавка CO к H₂ замедляет восстановительную активность H₂ [168].

Восстановление PbO твердым углеродом начинается при ~ 798 К - 813 К. Температура начала и скорость протекания реакции зависят от количества вводимого восстановителя. Температурный интервал интенсивного восстановления лежит в пределах от 873 К до 973 К. В лабораторных условиях при температуре 873 К и при стехиометрическом соотношении PbO:C (масса PbO была равна 30 г) в исходной смеси 1:1 без доступа воздуха восстанавливается 94 – 95 % исходного PbO при длительности процесса 100 мин, а при температуре 973 К и тех же условиях – до 98 %. Брикетирование исходных материалов не оказывает существенного влияния на процесс восстановления [172].

Реакция восстановления оксидов металлов углем происходит только при хорошем контакте реагентов, поэтому основным недостатком твердофазного восстановления PbO углеродом является процесс шихтования, который в лабораторных условиях осуществляется тщательным растиранием реагентов в ступке, что может сопровождаться потерями моноизотопов Pb. Кроме этого потери Pb возможны вследствие его уноса из зоны реакции, так как давление пара Pb при температуре 1000 К составляет $1,22 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. [173].

Анализ литературных данных указывает, что высокую скорость восстановления PbO и меньшие потери высокоизотопного Pb следует ожидать при использовании H₂ в качестве восстановителя PbO.

Процесс взаимодействия PbO с H₂ зависит от способа его приготовления, содержания примесей и практически не зависит от его дисперсности [161, 162, 164, 165]. Скорость восстановления прямо пропорциональна массе загрузки PbO. Существенных различий в кинетике восстановления водородом PbO ромбической и тетрагональной модификации не обнаружено [161].

Реакцию восстановления, как правило, проводят в трубчатой печи с внешним электрическим обогревом, внутрь которой помещают кварцевую трубку (реактор) с помещенной в нее лодочкой, содержащей PbO . В нагретый кварцевый реактор через пробку с трубкой подают H_2 до прекращения выделения капель воды в конце кварцевой трубки, что является признаком окончания реакции восстановления.

Для восстановительной плавки Pb в токе H_2 можно использовать как графитовые, так и кварцевые лодочки. При температуре 848 К за счет структурной перестройки атомов поверхности происходит фазовый переход кварца ($\alpha \leftrightarrow \beta$), который существенно влияет на краевой угол смачивания Pb , межфазное натяжение и работу адгезии [174]. Работа адгезии Pb к кварцу при фазовом переходе возрастает приблизительно в 20 раз, а при повторном нагреве в 3 - 4 раза [175]. Адгезия Pb увеличивает риск его потерь из-за неполного отделения слитка от поверхности кварца. Поэтому в случае восстановительной плавки в токе H_2 высокоизотопного Pb при температуре выше 798 К необходимо использовать лодочки, изготовленные для предотвращения его перколяции, из высокоплотного графита, обладающего химической инертностью по отношению к Pb , например, марки МПГ-7.

После проведения цикла химической переработки газообразного изотопно-обогащенного вещества до готовой товарной формы в ней содержание основного компонента составляет более 99 %, что по химической чистоте для химических реактивов соответствует квалификации «химически чистый».

Дальнейшая глубокая очистка является значительно более сложной и трудоемкой задачей, которая часто осложняется малым количеством изотопно-обогащенного вещества.

Среди известных методов очистки металлов для рафинирования металлического Pb в промышленности используют электрохимическое и пирометаллургическое рафинирование, дробную и зонную перекристаллизацию, а также щелочное рафинирование [154, 155, 176, 177].

В лабораторных условиях для глубокой очистки небольших количеств Pb можно использовать вакуумную дистилляцию [155, 178 - 180].

Особенностью Рb является низкая упругость его пара при температуре плавления ($4,3 \cdot 10^{-7}$ Па). Расчеты показали, что приемлемые значения упругости пара при дистилляции Рb создаются при температуре расплава 1200 К - 1240 К [181].

Недостатком вакуумной дистилляции является низкий выход очищенного Рb, что способствует резкому увеличению стоимости стабильных изотопов Рb. Так, авторы работы [182] проводили дистилляцию Рb в интервале температур от 1313 К до 1353 К и при остаточном давлении от 13,3 до 66,5 Па. При этих условиях в конденсатор извлекалось ~ 70 % Рb, из которого ~ 50 % составляли чистые фракции и ~ 20 % Рb – с повышенным содержанием летучих примесей. Остаток Рb после дистилляции, который был обогащен менее летучими примесями, составлял ~ 30 %.

При проведении двухстадийной вакуумной дистилляции на первой стадии возгоняют ~ 80 % Рb, из которых первая фракция, составляющая ~ 70 % от исходного, подвергается повторной дистилляции, в которой выход первой фракции составляет 40 % от общего количества исходного Рb [183].

Оксид РbО и галогениды Рb, также, как и металлический Рb, обладают приемлемой упругостью пара для их вакуумной дистилляции [184 - 188], что позволяет использовать эти соединения для очистки Рb от примесей.

Летучесть соединений Рb увеличивается в ряду $\text{РbО} < \text{РbCl}_2 < \text{РbBr}_2 < \text{РbI}_2$ [185, 189]. Дистилляция РbBr_2 и РbI_2 на воздухе приводит к частичному образованию РbО [190, 191], поэтому процесс их дистилляции следует проводить в инертной атмосфере.

По требованию Заказчика изотопная продукция может иметь разное агрегатное состояние, а также изготавливаться в виде кристаллов, порошков или прессованных таблеток, металлических слитков, гранул, фольг, листов, а также в виде проволоки, имеющих различную форму и размеры.

В процессе хранения на воздухе поверхность Рb окисляется в течение нескольких часов. В работе [181] предложен вариант пассивации поверхности

гранул Рb химическим методом с использованием безводных органических растворов на основе диметилформамида. Разработанный метод химической пассивации позволяет хранить гранулы Рb в обычных атмосферных условиях без изменения состояния их поверхности до 30 суток, что может быть использовано для пассивации металлической поверхности стабильных изотопов Рb и придания им товарного вида.

Конечная степень очистки Рb от примесей регламентируется ГОСТ 3778-98 и ГОСТ 22861-93 [192, 193]. Для анализа примесей в высокочистом Рb используют химико-спектральный, спектральный, атомно-абсорбционный, химический, фотометрический, полярографический методы анализа, а также методы масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [194 - 202].

Полученная товарная форма моноизотопного Рb также подвергается анализу на содержание примесей. Кроме традиционно определяемых примесных элементов, указанных в ГОСТ 3778-98 и ГОСТ 22861-93 (Ag, Cu, Zn, Bi, As, Sn, Sb, Fe, Mg, Ca, Na, Tl, Hg, Cd, Ni), Заказчик может проявить интерес к содержанию других примесей, которые могут попасть в изотопно-обогащенный Рb при контакте с конструкционными материалами оборудования, применяемого при центробежном разделении изотопов $Pb(CH_3)_4$ и при его химической переработке, например, Mn, Cr, Al, Si и др.

На основании протоколов изотопного и химического анализов, проводимых в аккредитованных лабораториях, полученная изотопная продукция сертифицируется. В сертификате указывается наименование продукта, номер партии, вес, изотопный и химический составы, характеристики тары.

1.7 Выводы по главе 1

На основе литературных данных обозначены критерии проведения процесса получения изотопно-обогащенного Рb из $Pb(CH_3)_4$, обогащенного по одному из изотопов Рb. Процесс должен включать перевод газообразного $Pb(CH_3)_4$ в устойчивое нелетучее состояние, из которого, с привлечением известных способов

химической переработки и очистки, можно получить товарную форму Pb с минимальными потерями, высокой химической чистотой и без изотопного разбавления. Достижение этого может быть достигнуто решением следующих задач.

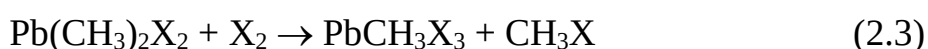
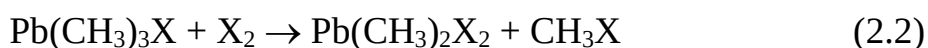
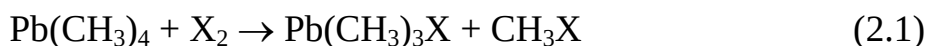
1. Необходимо провести термодинамический анализ химических реакций взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с галогенами и с учетом требований, предъявляемых к получению товарных форм стабильных изотопов Pb, выбрать наиболее приемлемый.
2. Изучить продукты деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и определить условия их образования (температурный диапазон и соотношение реагентов), а также определить условия получения свинецсодержащего соединения, наиболее пригодного для получения металлического Pb.
3. Для количественного определения химических форм Pb, образующихся в системе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ -галоген, установить условия спектрофотометрического определения продуктов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с использованием дитизона и ПАР.
4. Исследовать кинетику деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и возникающих промежуточных продуктов.
5. Разработать и апробировать технологический процесс получения стабильных изотопов металлического Pb из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИЙ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ТЕТРАМЕТИЛСВИНЦА ГАЛОГЕНАМИ

Выбор предпочтительного галогенирующего агента $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ проводили с использованием термодинамического анализа химических реакций взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с галогенами. С этой целью произведены расчеты значений термодинамических функций ($\Delta H_{f,298}^0$ – стандартная энтальпия образования, S_{298}^0 – стандартная энтропия) метилгалогенидов Pb, данные о которых не опубликованы в литературе. На основании полученных данных рассчитывали величины ΔH (тепловой эффект реакции) и ΔG (энергия Гиббса) для возможных реакций галогенирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

2.1 Расчет энергии Гиббса реакций взаимодействия тетраметилсвинца с галогенами

Галогенирование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ происходит с образованием PbX_2 (X – атом галогена) в результате последовательного замещения метильных групп атомами галогена [203]. При этом возможно протекание следующих химических реакций:



При проведении квантово-механических расчетов использовали пакет программ GAUSSIAN'03W. Расчеты проводили гибридным методом функционала плотности B3LYP с обменным функционалом Беке и корреляционным функционалом Ли, Янга и Пары [204, 205]. Данный метод является общепринятым в настоящее время для описания термодинамических характеристик и колебательных спектров [206]. В качестве базисного состояния использовали псевдопотенциал SDD для атома свинца и D95 double-dzeta базис для остальных

атомов [207]. Геометрии всех рассчитанных молекул были полностью оптимизированы, отсутствие мнимых частот колебаний подтверждало их стационарный характер. Энергии диссоциации рассчитанных соединений были скорректированы с учетом нулевой колебательной энергии (ZPVE) и приведены к стандартным условиям (298,15 К, 1 атм) с использованием термической поправки к энтальпии и свободной энергии. Также были проведены расчеты с помощью программы ADF'2004 (Амстердамский функционал плотности). Был использован обменный функционал OPTX, объединенный с корреляционным функционалом PBE, используя полноэлектронный трипл- ζ с учетом поляризации, базисный набор Слейтеровских орбиталей [208]. Для расчета энтальпии образования был использован полуэмпирический метод PM3.

Для оценки качества проводимых вычислений проводили сравнение некоторых рассчитанных, а также известных, экспериментально полученных [209], физико-химических величин ряда рассматриваемых соединений (таблица 2.1).

Таблица 2.1

Рассчитанные и экспериментально полученные значения некоторых термодинамических функций галогенидов свинца

Соединение	PbF ₂	PbCl ₂	PbBr ₂	PbI ₂	PbF ₄	PbCl ₄	PbBr ₄	PbI ₄
$-\Delta H_{f,298}^0$ расч., кДж/моль	375	166	119	18	617	259	109	56
S_{298}^0 расч., Дж/моль·К	293	318	346	362	345	399	445	477
$-\Delta H_{f,298}^0$ [209], кДж/моль	435,14	174,05	104,39	3,18	1133,45	552,41	456,36	224,47
S_{298}^0 [209], Дж/моль·К	292,66	317,19	339,39	359,55	333,52	381,65	426,2	466,26

На рисунках 2.1 и 2.2 приведены линейные корреляции между рассчитанными и опубликованными в литературе термодинамическими функциями галогенидов Рb. Значение коэффициента Пирсона для массива значений $\Delta H_{f,298}^0$ соединений Рb составило 0,87, а для значений S_{298}^0 составило 0,99.

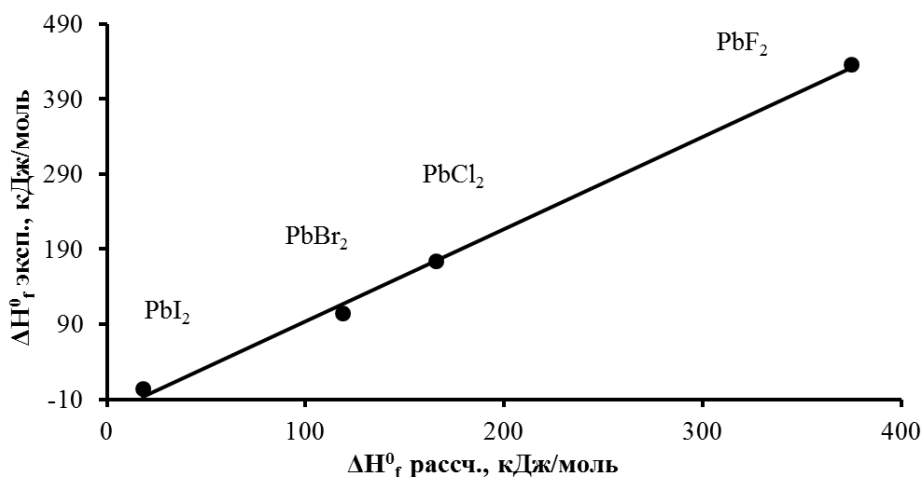


Рисунок 2.1 Корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями $\Delta H_{f,298}^0$ дигалогенидов свинца (II)

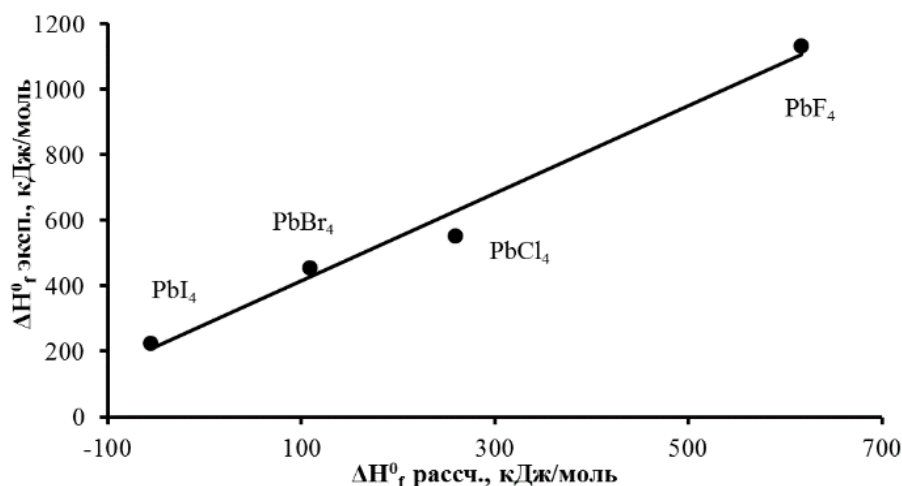


Рисунок 2.2 Корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями $\Delta H_{f,298}^0$ тетрагалогенидов свинца (IV)

Несмотря на то, что значения $\Delta H_{f,298}^0$ ложатся на одну зависимость для соединений Pb(II) и Pb(IV), корреляция для двухвалентных соединений представляется более удовлетворительной. Значения коэффициента Пирсона для представленных данных дают основания полагать, что результаты расчетов согласуются с экспериментальными. Поэтому далее допустимо производить вычисление значений термодинамических функций неизвестных полупродуктов галогенирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

В таблице 2.2 представлены значения $\Delta H_{f,298}^0$ и S_{298}^0 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ – соединения, для которого эти величины известны [209]. Также отображены рассчитанные значения для продуктов галогенирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, в литературе до этого не известные.

Относительная погрешность между рассчитанными и экспериментальными величинами $\Delta H_{f,298}^0$ и S_{298}^0 для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ составляет 7,8 % и 12 %, что позволяет рассматривать значения для неизученных соединений, представленных в таблице 2.2, в качестве достоверных.

Таблица 2.2

Значения стандартных энтальпии образования и энтропии
некоторых продуктов галогенирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

Соединение	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	125,5	471,7
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{F}$	-83,7	427,9
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	12,6	448,3
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	25,1	466,0
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{I}$	125,5	472,0
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{F}_2$	-284,5	421,4
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	-83,7	440,3
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$	-46	420,0
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$	50,2	435,8
PbCH_3F_3	-468,6	388,3
PbCH_3Cl_3	-175,7	438,8
$\text{Pb}(\text{CH}_3)\text{Br}_3$	-87,9	439,8
PbCH_3I_3	62,8	488,4

Далее проводили расчеты величин ΔH° и ΔG° для возможных реакций галогенирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Результаты приведены в таблице 2.3.

Для определения термодинамически наиболее вероятной последовательности реакций галогенирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ оценивали величины ΔG° , приведенные в таблице 2.3.

При фторировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ термодинамически наиболее вероятна следующая последовательность реакций:

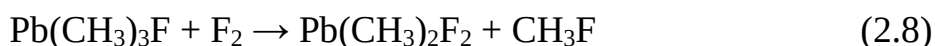
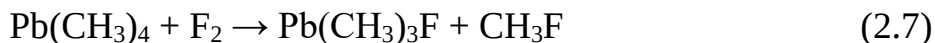
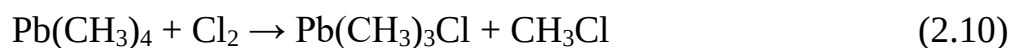


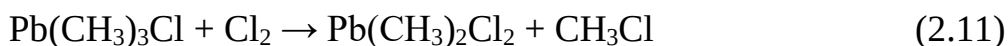
Таблица 2.3

Рассчитанные значения ΔH° и ΔG° возможных реакций деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами (X – атом галогена) при 298,15 К

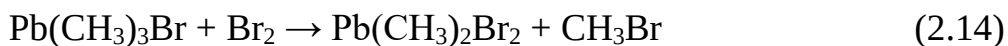
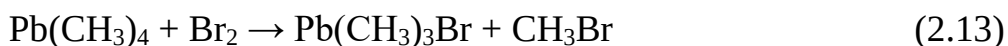
Реакция	Галоген	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 + \text{X}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{X} + \text{CH}_3\text{X}$	F	-485,7	-454,1
	Cl	-257,3	-205,4
	Br	-204,8	-179,9
	I	-147	-58,4
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{X} + \text{X}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{X}_2 + \text{CH}_3\text{X}$	F	-454,2	-435,1
	Cl	-233,7	-178,2
	Br	-168	-140
	I	-112,9	-123,1
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{X}_2 + \text{X}_2 \rightarrow \text{PbCH}_3\text{X}_3 + \text{CH}_3\text{X}$	F	-417,5	-418,4
	Cl	-194,3	-173,9
	Br	-149,7	-110,8
	I	-105	-35,2
$\text{PbCH}_3\text{X}_3 \rightarrow \text{PbX}_2 + \text{CH}_3\text{X}$	F	-107,6	-200,8
	Cl	-78,8	-80,3
	Br	-84	-54,5
	I	-68,3	-51,4
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{X}_2 \rightarrow \text{PbX}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	F	-276,1	-234,6
	Cl	-178,5	-174,4
	Br	-189	-142,4
	I	-181,2	-137,4
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{X}_2 + \text{X}_2 \rightarrow \text{PbX}_2 + 2\text{CH}_3\text{X}$	F	-527,7	-619,2
	Cl	-273,1	-254,15
	Br	-233,7	-165,3
	I	-173,3	-86,6

Хлорирование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, наиболее вероятно, будет протекать по следующим реакциям:

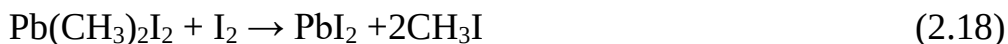




При бромировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ термодинамически наиболее вероятны следующие реакции:



Йодирование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, наиболее вероятно, будет протекать по следующим химическим реакциям:



В результате оценки рассчитанных величин ΔG° для каждой стадии галогенирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, определены термодинамически наиболее вероятные последовательности реакций деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами.

2.2 Выбор галогенирующего агента изотопно-обогащенного тетраметилсвинца

Решая вопрос о галогенирующем агенте изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, помимо термодинамических данных, также учитывали требование, что потери по целевому компоненту (изотопно-обогащенному Pb) должны быть минимальны.

1. Выделение тепла в результате протекания реакции должно быть минимальным, чтобы избежать неконтролируемого термического разложения участвующих соединений, а также исключить неуправляемое их (реакций) ускорение.

2. Реакция должна протекать в закрытой системе с минимальным риском «выброса» реагентов при галогенировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ во избежание потерь изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

3. Для наиболее полного использования участвующих реагентов реакция должна протекать в гомогенной среде.

4. Реакция должна протекать с приемлемой скоростью для обеспечения высокой производительности процесса деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

С учетом проведенного термодинамического анализа можно отметить, что реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами сопровождаются значительным выделением тепла, что должно приводить к локальному разогреву реакционной смеси и частичному переходу растворенного изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в газовую фазу, что увеличивает вероятность его потерь.

При взаимодействии $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с F_2 тепловой эффект реакции значительно больше, чем в случае использования Cl_2 , Br_2 и I_2 , у которых тепловые эффекты реакций ниже. Указанные обстоятельства делают Cl_2 , Br_2 и I_2 более предпочтительными реагентами для проведения галогенирования по сравнению с F_2 .

Рассматривая процесс галогенирования с точки зрения уменьшения риска «выброса» реагентов во избежание потерь легколетучего $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, а также с целью обеспечения протекания реакции в гомогенной среде, можно отметить, что Br_2 и I_2 имеют преимущество перед газообразными Cl_2 и F_2 , которые имеют низкую растворимость в жидких растворителях, а при барботировании их через раствор, содержащий $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, возможен его унос.

Рассматривая Br_2 и I_2 , оценивали их с точки зрения скорости протекания реакции деалкилирования. Согласно приведенным в литературе данным [210], 298 К константа скорости реакции при йодинометрическом анализе хлорида бензилртути в метаноле составляет $0,95 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; бромометрического – $20,1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. По аналогии можно предположить, что бромирование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ должно протекать быстрее, чем его иодирование.

Учитывая высокую летучесть $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ существует риск роста его потерь в процессе прямого галогенирования из-за перехода в газовую фазу. В этих условиях использование Br_2 для галогенирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ имеет некоторое преимущество перед I_2 , так как давление паров Br_2 при 293 К составляет 181 мм рт. ст., а I_2 – 0,25 мм рт. ст. [211]. Имея более высокую летучесть Br_2 , формируя газообразный «слой» над поверхностью реакционной смеси, должен взаимодействовать с

$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, находящимся частично в газовой фазе, тем самым снижая риск его потерь. Кроме этого, имея более высокую летучесть, избыток Br_2 легче будет удалить из твердофазной массы, полученной при деалкилировании, чем I_2 , что упростит процесс очистки от него, а также его регенерацию и возврат в цикл.

С учетом перечисленного, можно сделать вывод, что Br_2 – более приемлем для галогенирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Дополнительным преимуществом Br_2 является его более низкая стоимость на рынке [212] относительно I_2 [213]. В качестве растворителя для бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ можно использовать растворители, в которых $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и Br_2 хорошо растворимы - тетрахлорметан (CCl_4), этилацетат ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), толуол (C_7H_8), хлороформ (CH_3Cl) и др. [106].

При выборе растворителя, в котором предпочтительнее проводить процесс деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ учитывали, что в неполярных растворителях скорость реакции взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с галогенами выше, чем в полярных растворителях [106]. Самым доступным и дешевым является CCl_4 , поэтому он и был выбран в качестве растворителя, в котором проводились все исследования деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом.

2.3 Выводы по главе 2

1. С использованием квантово-механических расчетов установлены значения стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий образования триметилгалогенидов свинца, диметилдигалогенидов свинца, метилтригалогенидов свинца и на основании этих данных проведена оценка термодинамической вероятности реакций деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами.

2. Расчеты тепловых эффектов реакций деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами показали, что они сопровождаются значительным выделением тепла, что потребует интенсивный отвод реакционного тепла от реактора при проведении экспериментальных исследований.

3. Из всех рассматриваемых галогенов – F_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2 (At не рассматривался) наиболее приемлемым с точки зрения уменьшения риска потерь изотопно-обогащенного Pb для деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ был выбран Br_2 .

ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Используемые химические реагенты и их подготовка

В экспериментальной работе по исследованию взаимодействия между бромом и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ использовали бром (ч.д.а.), тетрахлорметан (CCl_4) (о.с.ч.) и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с химической чистотой 99,9 %, который был предоставлен АО «Сибирский химический комбинат».

Бром согласно ГОСТ 4109-79 содержит не менее 99,6 % основного вещества, а также может содержать в качестве примесей органические вещества до 0,02 %, сульфаты до 0,002 %, хлор до 0,04 % и йод до 0,0005 % [214]. Содержащиеся в бrome хлор и йод способны взаимодействовать с $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, внося погрешности в результаты эксперимента по его деалкилированию, поэтому для удаления примесей бром предварительно подвергали очистки по методике, описанной в работе [215]. $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и CCl_4 использовали без дополнительной очистки.

Приготовление исходного раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 . В двугорлую колбу объемом 500 мл наливали 250 мл CCl_4 и для удаления воздуха из колбы ее вакуумировали до начала кипения CCl_4 . Далее колбу с CCl_4 помещали в емкость с жидким азотом и замораживали.

Из транспортировочной емкости через вакуумный кран, соединенный с колбой, впускали пары $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, которые, попадая в колбу, охлажденную жидким азотом, конденсировались. Напуск $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в колбу из транспортировочной емкости контролировали с использованием образцового вакуумметра ВО-1227.

После завершения подачи $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ колбу вынимали из емкости с жидким азотом и размораживали. Температура плавления для CCl_4 составляет 250,28 К, для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ составляет 245,65 К; с повышением температуры в колбе они плавятся, образуя раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 .

Полученный после размораживания исходный раствор переливали в мерную колбу объемом 500 мл, промывали двугорлую колбу три раза CCl_4 и доводили им до метки, тем самым получая рабочий раствор с концентрацией $9,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (25 г/л) $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 .

Приготовление растворов Br₂ в CCl₄. Для приготовления исходного раствора 30 г очищенного Br₂ наливали в мерную колбу на 250 мл и добавляли CCl₄ до метки. Концентрация исходного раствора Br₂ составляла $7,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л (120 г/л). Рабочие растворы Br₂ получали разбавлением исходного раствора растворителем в день проведения эксперимента. Растворы Br₂ хранили в темном месте, предохраняя от попадания света.

Определение концентрации Pb в рабочем растворе Pb(CH₃)₄. Из рабочего раствора Pb(CH₃)₄ в CCl₄ с помощью мерной стеклянной пипетки отбирали аликвоту объемом 0,5 мл и помещали ее в круглодонную колбу объемом 25 мл. Добавляли в колбу 2,5 мл раствора Br₂ в CCl₄ с концентрацией $1,8 \cdot 10^{-1}$ моль/л, после чего полученную смесь нагревали на водяной бане в течение 40 мин. При этом протекала реакция с образованием PbBr₂:



Полученную смесь выпаривали на водяной бане досуха и растворяли образовавшийся PbBr₂ в 25 мл дистиллированной воды. Раствор переносили из круглодонной колбы в мерную колбу на 100 мл и промывными водами доводили раствор до метки. Полученный раствор содержал ~9,7 мг Pb.

Концентрацию Pb в полученном растворе определяли спектрофотометрическим методом с использованием дитизона [134]. Для этого с помощью мерной стеклянной пипетки отбирали 0,5 мл (~ 48,5 мкг Pb) анализируемого раствора и переносили его в цилиндрическую делительную воронку емкостью 25 мл, добавляли к нему 5 мл 20 % раствора тартрата калия-натрия (KNaC₄H₄O₆·4H₂O, ч.д.а.), 1 мл 20 % раствора солянокислого гидроксиламина (NH₂OH·HCl, ч.д.а.) и по каплям нейтрализовали 10 % раствором гидроксида аммония (NH₄OH, ч.д.а.) до pH ~ 8,5.

К полученному раствору в делительной воронке добавляли 10 мл 0,006 % раствора дитизона в CCl₄ и экстрагировали Pb, встряхивая делительную воронку в течение 2 мин. Экстракцию Pb порциями по 5 мл дитизона повторяли до тех пор, пока последняя порция дитизона не переставала окрашиваться в розовый цвет.

Объединенные экстракты встряхивали в делительной воронке для промывки с водой и переносили розовый экстракт в мерную колбу на 25 мл, доводили CCl_4 до метки и перемешивали. Измеряли оптическую плотность экстракта при 520 нм.

Содержание Pb в объединенном и отмытом экстракте определяли методом градуировочного графика, для его построения готовили серию стандартных растворов с содержанием 20, 40, 60, 80 и 100 мкг Pb в виде его дитизоната в 25 мл CCl_4 , что соответствовало концентрациям Pb – $3,86 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $7,72 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $11,58 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $15,44 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $19,30 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для приготовления стандартных растворов использовали PbBr_2 квалификации о.с.ч.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Evolution 600 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10,00 мм. В качестве раствора сравнения использовали CCl_4 .

На рисунках 3.1 и 3.2 представлены электронные спектры поглощения растворов, дитизона и дитизоната свинца в CCl_4 , а также калибровочный график для спектрофотометрического определения Pb дитизоновым методом.

В связи с высокой чувствительностью реакций дитизона к различными примесными элементами при проведении анализа посуду и химические реактивы, используемые при определении концентрации Pb, подвергали дополнительной очистке как это описано в [134, 148].

Содержание Pb в продуктах бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ определяли спектрофотометрическим методом с использованием дитизона. В этом случае раствор Br_2 в CCl_4 добавляли к точным навескам $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, PbBr_2 или их смесям и далее повторяли все процедуры, как и при определении Pb в $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

Содержание углерода и водорода в продуктах деалкилирования определяли с использованием CHNS элементного анализатора Thermo Flash EA 2000. Для этого навеску вещества ~ 30 мг в оловянной капсуле помещали в анализатор и сжигали в присутствии O_2 . Предельная погрешность определения для углерода составила $\pm 0,3$ %, для водорода $\pm 0,2$ %.

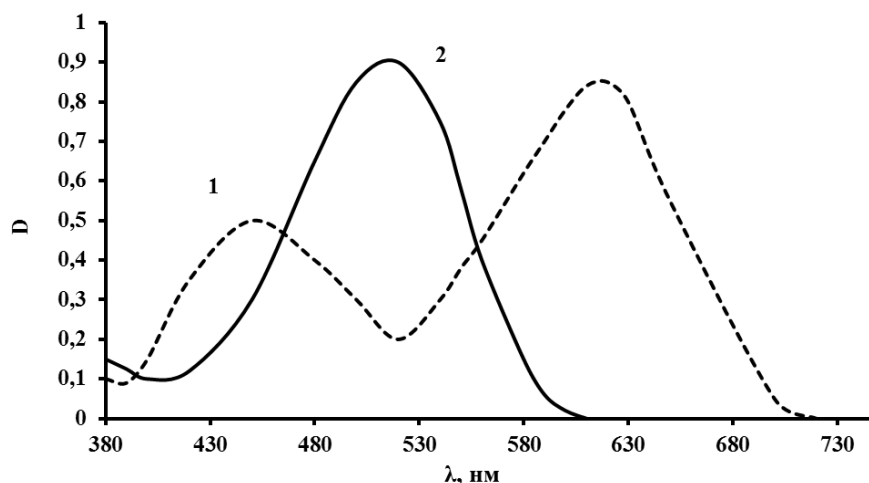


Рисунок 3.1 Электронные спектры поглощения дитизона (1) и дитизоната свинца (2) в CCl_4

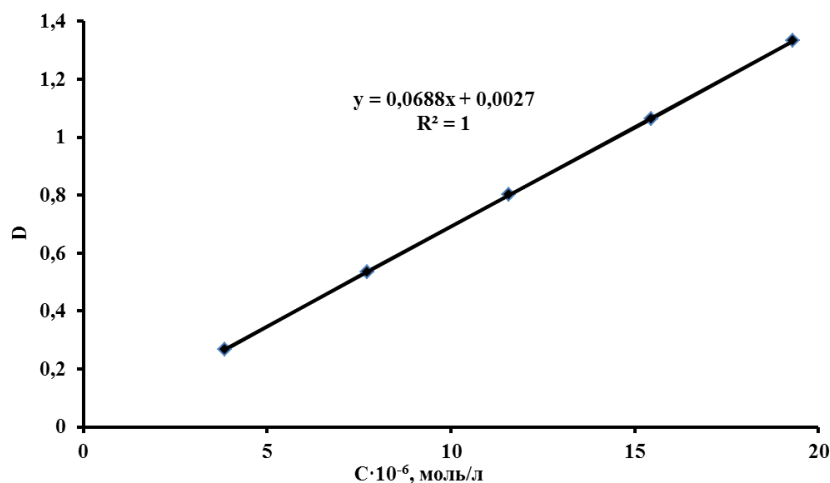


Рисунок 3.2 Калибровочный график для определения концентрации Pb в $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и продуктах его деалкилирования бромом ($n = 5$, $P = 0,95$; $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$)

Взвешивание химических реагентов для приготовления растворов или образцов для анализа производилось на аналитических весах марки OHAUS AP 250D с ценой деления 0,01 мг.

3.2 Получение продуктов деалкилирования тетраметилсвинца бромом и методы их физико-химического анализа

Исследование состава образующихся продуктов при взаимодействии $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 проводили в интервале температур от 253 К до 293 К с разным молярным соотношением компонентов.

Процесс деалкилирования проводили в круглодонной колбе объемом 25 мл, помещенной в универсальный циркуляционный криостат КРИО-ВТ-06.

Термостатирующей жидкостью являлся тосол, точность поддержания температуры $\pm 0,2^\circ$.

Мольные соотношения $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ варьировали от 0,1 до 2,5 при постоянном общем объеме смеси. Предварительно готовили серию растворов брома в CCl_4 с концентрацией от $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

При заданной температуре к 0,5 мл раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 с концентрацией $9,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л добавляли 4,5 мл раствора брома в CCl_4 определенной концентрации. Растворы отбирали с использованием мерных стеклянных пипеток. Выдерживали полученный раствор при заданной температуре в течение 15 мин и удаляли в вакууме при комнатной температуре не прореагировавшие исходные вещества. Образовавшиеся в результате реакции деалкилирования продукты, после удаления растворителя, представляли бесцветные кристаллические вещества, которые сразу направляли на анализ.

Полученные продукты деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом исследовали с использованием методов рентгенофазового, термогравиметрического и масс-спектрометрического анализов, а также ИК-спектроскопии.

Дифрактограммы получали на дифрактометре D8 Discover ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Идентификацию дифрактограмм проводили с использованием базы данных JCPDS.

ИК-спектры образцов в таблетках KBr (ч.д.а.) регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} при комнатной температуре.

Термогравиметрические исследования проводили на синхронном термоанализаторе ТГ/ДСК/ДТА SDT Q600 в интервале температур от 293 К до 673 К в токе N_2 со скоростью нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Выделяющиеся при пиролизе газы анализировали с помощью масс-спектрометра ProLab при m/e от 2 до 200 с единичным разрешением.

Масс-спектры продуктов пиролиза также были изучены с помощью хромато-масс-спектрометра TRACE DSQ, снабженного прямым вводом образца.

Образующиеся ионы регистрировали в интервале m/e от 40 до 400 с единичным разрешением при скорости подъема температуры $50 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$.

3.3 Анализ изотопного и примесного состава металлического свинца

Изотопный анализ Pb осуществляли на масс-спектрометре МИ-1201Т, который предназначен для измерения изотопного состава элементов в широком диапазоне масс-спектра с применением термоионного метода ионизации.

Для измерения изотопного состава Pb предложено использовать раствор нитрата свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), который помещают на ленту-испаритель и после добавления насыщенного раствора борной кислоты, сплавляют их, постепенно поднимая температуру до 1023 К [216]. Добавка борсодержащих соединений при изотопном анализе повышает эффективность ионизации атомов Pb в 10-15 раз [217]. Для исключения загрязнения образцов моноизотопов Pb, которое возможно при синтезе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, их пробоподготовка заключалась в нанесении пробы металлического Pb массой не менее 0,01 мг на ренийевую ленту-испаритель. Далее пробу Pb расплавляли, добавляли к ней с помощью микрошприца 0,1 мкл насыщенного раствора борной кислоты (о.с.ч.), их сплавляли и далее подвергали изотопному анализу, измеряя ион Pb^+ .

Запись масс-спектров образцов осуществлялась не менее десяти раз, полученные данные обрабатывали и рассчитывали средние значения концентраций изотопов Pb, а также относительное среднеквадратическое отклонение.

Содержание примесей в полученном по разработанной схеме изотопно-обогащенном металлическом Pb и PbBr_2 определяли спектральным методом на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP-6300 Duo.

Для подготовки пробы металлический Pb массой 0,1 г растворяли в 3 мл 6 моль/л HNO_3 (о.с.ч.) в тефлоновом стакане объемом 50 мл при нагревании. Раствор выпаривали досуха, стакан охлаждали и к $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляли 3 мл 0,1 моль/л HNO_3 , а затем 5 мл деионизированной H_2O . Полученный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ переносили в полипропиленовую градуированную пробирку с винтовой

крышкой объемом 25 мл, промывали тefлоновый стакан и его стенки три раза по 5 мл деионизированной H_2O , которую объединяли в пробирке. Для расчета содержания примесных элементов использовали раствор нитрата скандия ($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$) в качестве внутреннего стандарта. В пробирку добавляли 2 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, получали раствор общим объемом 25 мл и проводили анализ. Те же процедуры повторяли во втором тefлоновом стакане, не содержащем Pb, а полученный раствор использовали в качестве холостого.

Метод градуировали с помощью Государственных стандартных образцов и многоэлементных растворов фирмы ООО «НПП СКАТ» (МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3).

3.4 Количественный анализ продуктов деалкилирования тетраметилсвинца бромом

Отсутствие в литературе метрологических характеристик условий количественного анализа, позволяющего проводить индивидуальное определение метилбромидов Pb ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2), предопределило необходимость их подробного изучения. При проведении исследований в качестве прототипа использовали результаты известных методик спектрофотометрического определения индивидуальных этилгалогенидов Pb и PbBr_2 при их одновременном присутствии в смеси с использованием дитизона [146, 147, 218] и 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) [145, 150]. Хотя спектрофотометрическое определение PbBr_2 ранее неоднократно изучалось, тем не менее, нами были проведены исследования по его количественному анализу с целью понимания его поведения в системе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4\text{-Br}_2\text{-CCl}_4$.

Исходя из предварительных исследований продуктов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 и очередности их образования была выбрана следующая последовательность количественного определения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 с использованием дитизона и ПАР. Первым продуктом при деалкилировании в изучаемой системе является $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, который определяли дитизоновым методом, так как он не образует комплексов с ПАР. Второй продукт

деалкилирования – $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, как только он регистрировался дитизоновым методом, определяли в другой аликвотной пробе по светопоглощению с ПАР. При совместном образовании в изучаемой системе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 сначала определяли общее светопоглощение, затем маскировали PbBr_2 и по разности значений светопоглощений находили содержание каждого.

Для реализации выбранной последовательности количественного определения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 необходимо было определить условия анализа - длины волн максимального светопоглощения окрашенных соединений, области соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера и их молярные коэффициенты светопоглощения, так как в литературе эти данные отсутствуют.

3.4.1 Определение условий спектрофотометрического анализа метилбромидов свинца с 1,5-дифенилтиокарбазоном

В работе использовали $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (Sigma-Aldrich), PbBr_2 (о.с.ч.), дитизон (ч.д.а.), цитрат аммония (ч.д.а.), CCl_4 (о.с.ч.), сульфит натрия (ч.д.а.), хлорид аммония (ч.д.а.), гидроксид аммония (ч.д.а.).

В отличие от работы [146], где в качестве растворителя выступал хлороформ, нами в качестве растворителя был выбран CCl_4 . Основным преимуществом данного соединения по сравнению с хлороформом является меньшая его растворимость в воде и воды в нем, а также отсутствие светопоглощения в области 310 – 820 нм (рис 3.3). В этой области располагаются максимумы светопоглощения дитизонатов этилсвинца [146].

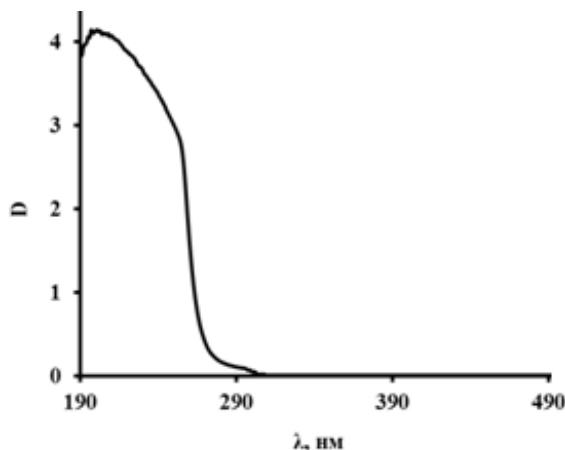


Рисунок 3.3 Электронный спектр поглощения CCl_4

$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ получали бромированием $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в этилацетате при 253 К по методике, описанной в [219] и использовали сразу без дальнейшей очистки. Результаты элементного анализа – найдено, %: Pb 52,04; C 6,00; H 1,48. Для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ вычислено, %: Pb 52,19; C 6,04; H 1,51. В ИК-спектре синтезированного соединения содержались только полосы поглощений, принадлежащих $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ [124].

Для приготовления растворов использовали свежеполученную дистиллированную воду с $\text{pH} = 5,8 \pm 0,1$. Величину pH измеряли на иономере inoLabpH/Ion 740 WTW с использованием комбинированного электрода Sentix 81.

Буферный раствор № 1 ($\text{pH} = 10$) готовили по методике [220]. Для этого 70 г хлорида аммония растворяли в 570 мл концентрированного раствора гидроксида аммония и разбавляли до 1 л водой.

Буферный раствор № 2 ($\text{pH} = 10$) готовили по методике [146]. Для этого 10 г цитрата аммония и 24 г сульфита натрия растворяли в 160 мл воды и доводили до 1 л гидроксидом аммония.

Все используемые в исследованиях с дитизоном химические реактивы и растворители, растворы, стеклянная посуда и мешалники проверяли на наличие ионов металлов, которые способны вступать в реакцию с дитизоном, и при необходимости очищали встряхиванием с раствором дитизона в CCl_4 . Предъявляемые требования и очистка от металлов группы дитизона подробно описана в монографии [148].

В известных методиках определения Pb в качестве маскирующего реагента примесей (Cu и Zn) используют цианид калия (KCN) [134, 148]. В предлагаемом нами варианте дитизинового метода определения продуктов деалкилирования KCN не использовали вследствие отсутствия таких примесей. Кроме того, KCN вызывает занижение результатов определения Pb [221].

Для приготовления стандартного раствора навеску $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2 помещали в мерную колбу объемом 500 мл, добавляли 5 мл 33 % водного раствора цитрата аммония и 50 мл буферного раствора № 1, перемешивали до полного растворения навески и доводили дистиллированной водой до метки.

В стакан объемом 50 мл добавляли 15 мл раствора дитизона в CCl_4 с концентрацией 60 мг/л, аликвоту стандартного раствора, содержащую определяемое вещество, 15 мл буферного раствора № 2 и проводили экстракцию, перемешивая полученную эмульсию на магнитной мешалке ИКА КМО 2 basic со скоростью 400 об/мин.

Для исследования взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2 с дитизоном в CCl_4 был использован метод однократной экстракции. После проведения экстракции органическую фазу отделяли от водной фазы при помощи делительной воронки. Экстракт переливали в мерную колбу объемом 25 мл и доводили до метки CCl_4 . Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Evolution 600 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10,00 мм относительно CCl_4 (рисунок 3.4).

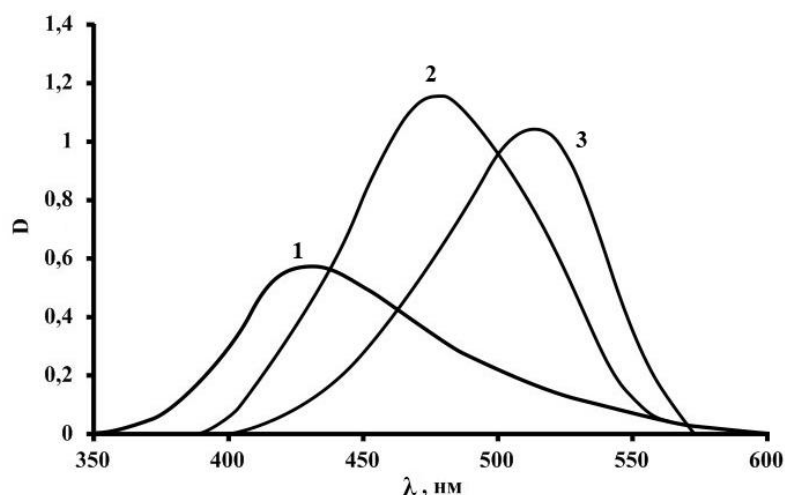


Рис. 3.4 Электронные спектры поглощения: 1 – $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; 2 – $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$; 3 – PbBr_2

Электронные спектры поглощения экстрактов, полученных при экстракции $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2 дитизоном в CCl_4 имеют максимумы светопоглощения соответственно при 437 нм, 482 нм и 520 нм. Оптическая плотность экстрактов не изменялась в течение 5 часов, что было достаточно для проведения анализа.

Исследование влияния времени экстракции на полноту извлечения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2 дитизоном в CCl_4 . Поскольку для извлечения химических форм Pb была выбрана однократная экстракция, то предварительно провели исследование зависимости их полноты извлечения от времени экстракции.

Зависимости оптической плотности экстрактов, полученных при экстракции дитизоном в CCl_4 , от времени экстракции представлены на рисунке 3.5.

Для контроля полного извлечения химических форм Pb раствором дитизона в экстракт проводили периодически повторную экстракцию, при этом на спектрах поглощения не наблюдались характерные для исследуемых соединений максимумы. Это свидетельствовало о том, что для извлечения химических форм Pb раствором дитизона в CCl_4 достаточно экстракции в одну ступень.

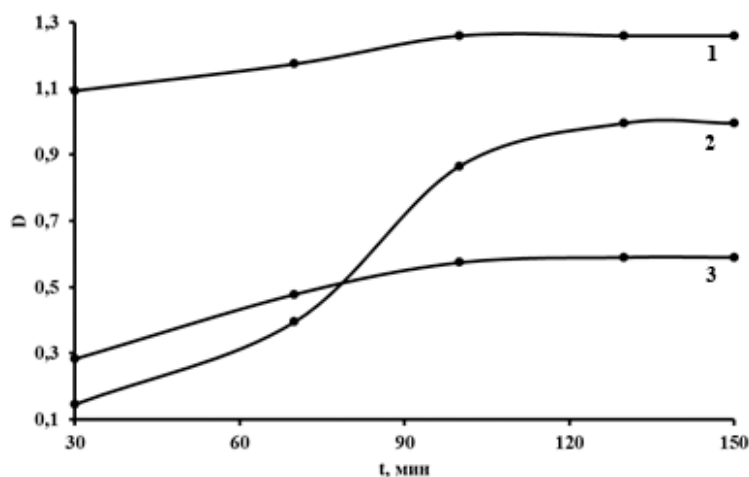


Рисунок 3.5 Зависимости оптической плотности экстрактов в CCl_4 от времени экстракции: 1 – для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ при $\lambda_{\text{max}} = 482$ нм; 2 – для PbBr_2 при $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм; 3 – для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ при $\lambda_{\text{max}} = 437$ нм

Из рисунка 3.5 следует, что экстракцию при одновременном присутствии в анализируемой пробе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 следует проводить не менее, чем в течение 130 мин.

Определение области соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера и молярных коэффициентов светопоглощения в системах $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ -дитизон- CCl_4 , $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ -дитизон- CCl_4 , PbBr_2 -дитизон- CCl_4 . Для выяснения возможности спектрофотометрического определения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ с дитизоном в CCl_4 определяли интервал их концентраций, в пределах которых соблюдается закон Бугера – Ламберта – Бера. Также проводили вычисление средних величин молярного коэффициента светопоглощения при длинах волн, имеющих максимум светопоглощения (для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ при $\lambda_{\text{max}} = 437$ нм; для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ при $\lambda_{\text{max}} = 482$ нм; для PbBr_2 при $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм).

Для построения зависимости оптической плотности от концентрации в стакан объемом 50 мл помещали аликвоту стандартного раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2 с содержанием Pb от $20 \cdot 10^{-6}$ г до $100 \cdot 10^{-6}$ г. Добавляли 15 мл буферного раствора № 2 и 15 мл раствора дитизона в CCl_4 с концентрацией 60 мг/л. Экстракцию проводили, перемешивая полученную эмульсию на магнитной мешалке ИКА КМО 2 basic со скоростью 400 об/мин в течение 130 мин. Неорганический экстракт переливали в мерную колбу объемом 25 мл и доводили до метки CCl_4 . Зависимости оптической плотности от концентрации $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2 представлены на рисунках 3.6-3.8.

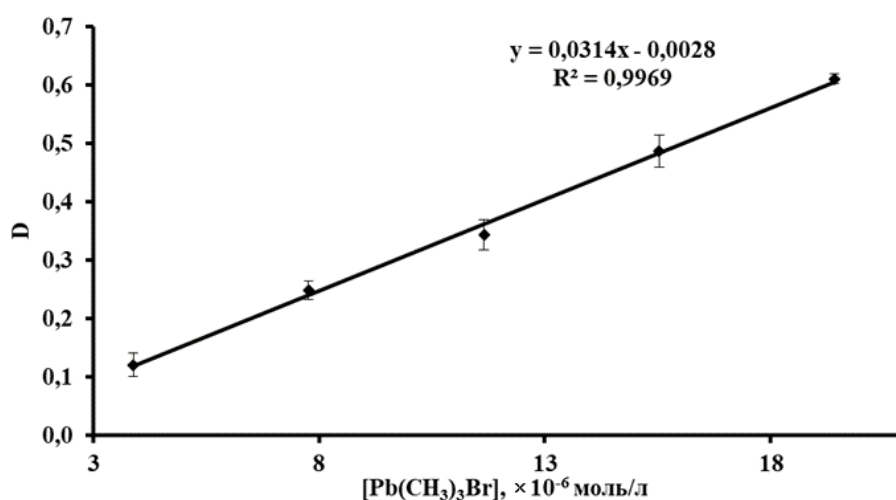


Рисунок 3.6 Зависимость оптической плотности от концентрации $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ($n = 5$; $P = 0,95$; $\lambda_{\text{max}} = 437$ нм) ×

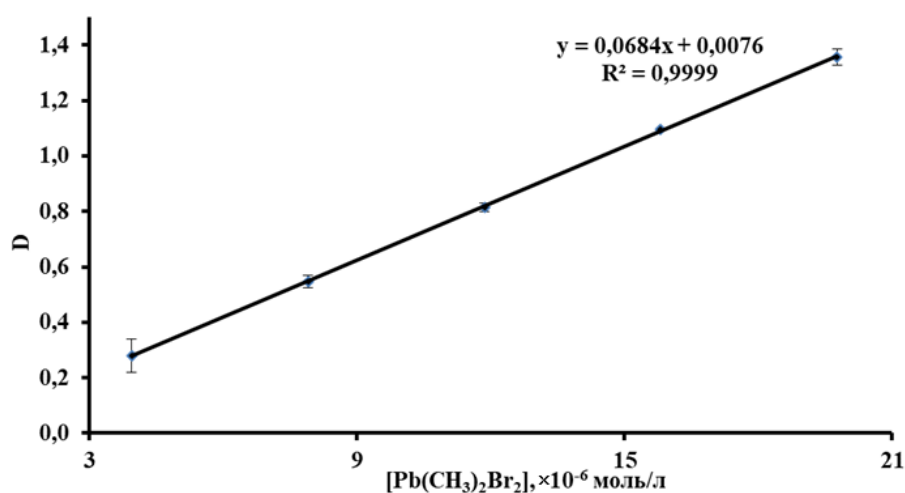


Рисунок 3.7 Зависимость оптической плотности от концентрации $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ ($n = 5$; $P = 0,95$; $\lambda_{\text{max}} = 482$ нм)

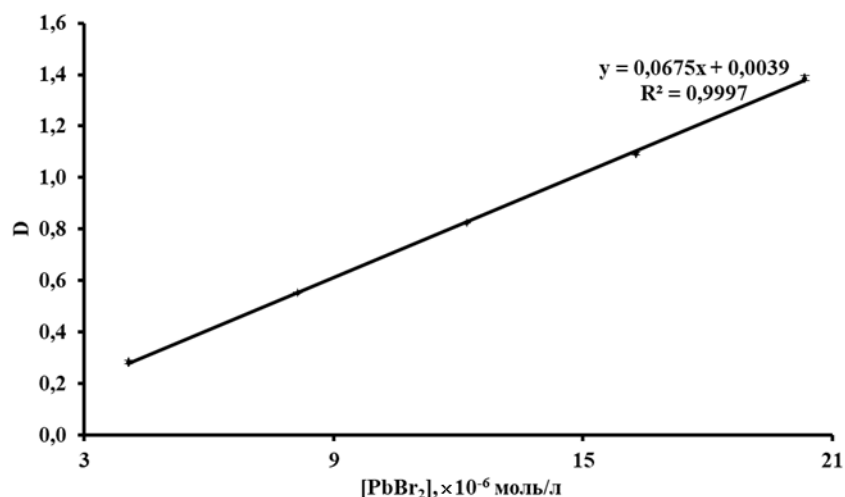


Рисунок 3.8 Зависимость оптической плотности от концентрации PbBr_2 ($n = 5$; $P = 0,95$; $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$)

Таблица 3.1

Метрологические характеристики методики $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и PbBr_2

Характеристика	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$	PbBr_2
Коэффициент чувствительности, мл/мкг	0,094	0,174	0,187
Предел обнаружения, мкг/мл	0,241	0,089	0,045
Предел определения, мкг/мл	0,723	0,27	0,137

Из представленных рисунков следует, что оптическая плотность экстрактов прямо пропорциональна концентрациям $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2 и, таким образом, в интервале концентраций от $3,86 \cdot 10^{-6}$ до $20,30 \cdot 10^{-6}$ моль/л (20–100 мкг Pb) светопоглощение экстрактов подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера. Рассчитанные средние коэффициенты молярного светопоглощения для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и PbBr_2 в исследуемом интервале концентраций составили $68864 \pm 795 \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^{-1}$, $31136 \pm 840 \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^{-1}$ и $68344 \pm 337 \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно. В таблице 3.1 представлены некоторые метрологические характеристики определения.

3.4.2 Определение условий спектрофотометрического анализа диметилдибромида свинца с 4-(2-пиридилазо)-резорцином

В работе использовали PbBr_2 (о.с.ч.), дитизон (ч.д.а.), цитрат аммония (ч.д.а.), хлорид аммония (ч.д.а.), ЭДТА «ч.д.а.», гидроксид аммония (ч.д.а.), ПАР (ч.д.а.). Синтез $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ проводили также, как и в случае исследования его реакций с дитизоном.

Для приготовления стандартного раствора навеску, содержащую одно из определяемых веществ ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2), помещали в мерную колбу объемом 1 л, добавляли 5 мл 33 % водного раствора цитрата аммония, 50 мл буферного раствора № 1 и перемешивали в течение 10 мин до полного растворения. После чего раствор доводили дистиллированной водой до метки, перемешивая.

В мерную колбу объемом 25 мл добавляли аликвоту стандартного раствора, содержащую определяемое вещество, 4 мл 0,1 моль/л водного раствора ПАР, 10 мл буферного раствора № 1 и доводили до метки водой, встряхивая до тех пор, пока окрашивание раствора станет равномерным.

Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре Evolution 600 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10,00 мм относительно холостой пробы без определяемого вещества (рис. 3.9).

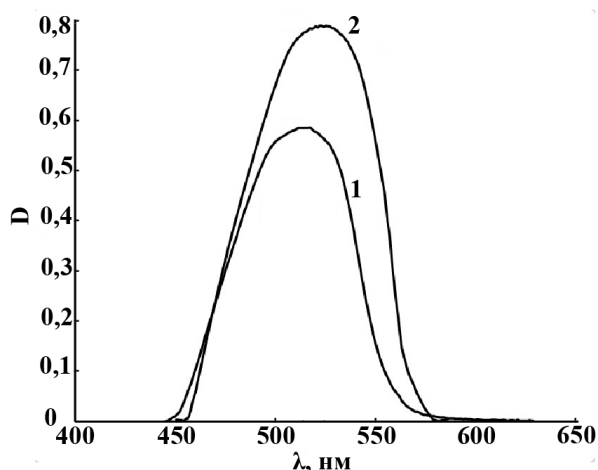


Рисунок 3.9 Электронные спектры поглощения с ПАР: 1 – $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$; 2 – PbBr_2

В электронных спектрах поглощения комплексов $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 с ПАР имеются максимумы соответственно при 514 нм и 520 нм.

Определение области соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера и молярных коэффициентов светопоглощения в системах $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ -ПАР и PbBr_2 -ПАР. Для выяснения возможности спектрофотометрического определения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 с ПАР устанавливали интервал концентраций, в пределах которых соблюдается закон Бугера – Ламберта – Бера, а также определяли величину среднего молярного коэффициента светопоглощения при длинах волн, имеющих максимум светопоглощения.

Для построения зависимости оптической плотности от концентрации в мерную колбу объемом 25 мл добавляли аликвоту стандартного раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2 с содержанием Pb от $20 \cdot 10^{-6}$ г до $100 \cdot 10^{-6}$ г, 4 мл 0,1 моль/л водного раствора ПАР, 10 мл буферного раствора № 1. Если в пробе необходимо было маскировать Pb^{2+} ион, в колбу 25 мл добавляли 5 мл 0,1 моль/л водного раствора ЭДТА. Далее доводили водой до метки, встряхивали до тех пор, пока окрашивание раствора станет равномерным. Зависимость оптической плотности растворов от концентрации $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 представлены на рисунках 3.10 и 3.11.

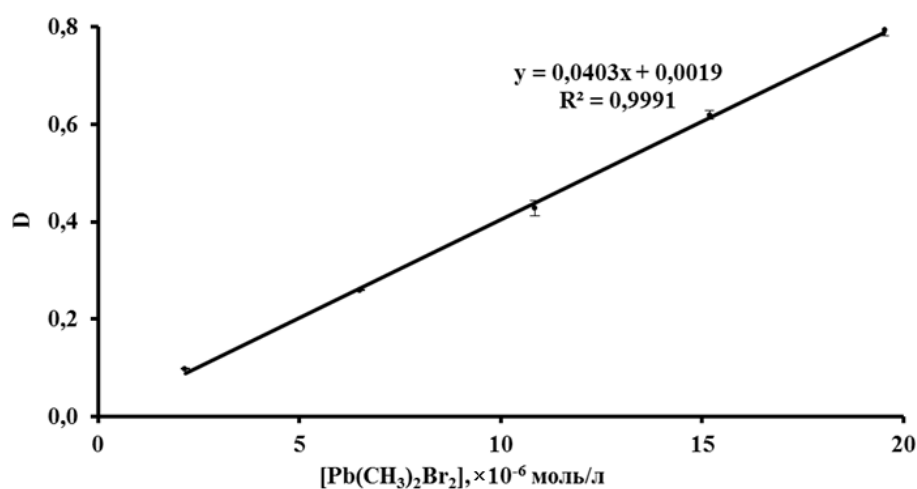


Рисунок 3.10 Зависимость оптической плотности от концентрации $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ ($n = 5$; $P = 0,95$; $\lambda_{\text{max}} = 514$ нм)

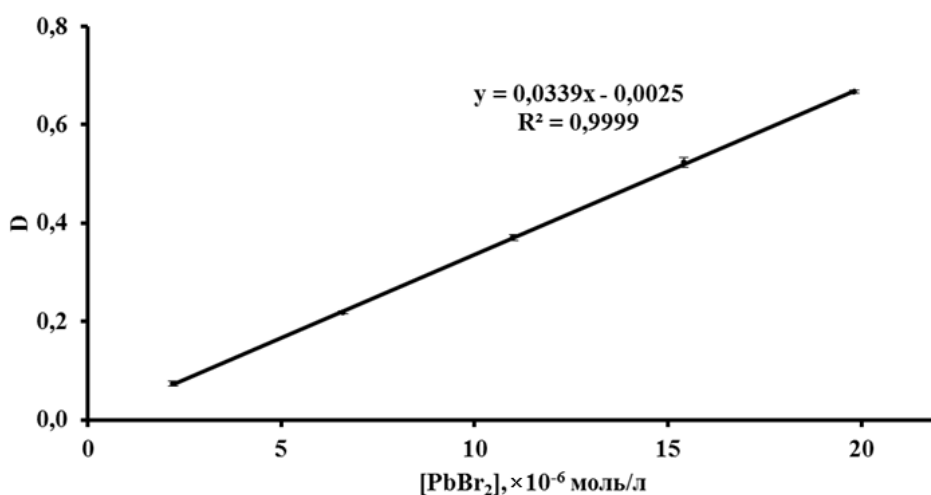


Рисунок 3.11 Зависимость оптической плотности от концентрации PbBr_2 ($n = 5$, $P = 0,95$; $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм)

Метрологические характеристики определения

 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 с ПАР

Характеристика	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$	PbBr_2
Коэффициент чувствительности, мл/мкг	0,102	0,092
Предел обнаружения, мкг/мл	0,015	0,214
Предел определения, мкг/мл	0,043	0,064

Как видно из представленных рисунков зависимости оптической плотности от концентрации $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 являются линейными, то есть подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-6}$ до $20 \cdot 10^{-6}$ моль/л (или 20 – 100 мкг Pb).

Расчетное среднее значение коэффициента молярного светопоглощения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ с ПАР в водных растворах составило 40794 ± 734 л·моль⁻¹·см⁻¹, для PbBr_2 33600 ± 224 л·моль⁻¹·см⁻¹.

В таблице 3.2 приведены рассчитанные величины пределов обнаружения и определения для данной методики.

3.5 Методики проведения кинетических экспериментов

3.5.1 Методика исследования кинетики взаимодействия

тетраметилсвинца с бромом

Растворы $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 и Br_2 в CCl_4 спектрально различны. Если светопоглощение $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ полностью перекрывается светопоглощением растворителя, который имеет край поглощения при 270 нм, то Br_2 поглощает в области от 320 нм до 620 нм.

Предварительно было установлено, что продукты деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ – $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и CH_3Br не поглощают в видимой области спектра, а PbBr_2 не растворяется в CCl_4 . Светопоглощение исходных веществ, растворителя и продуктов реакции в различных диапазонах позволило использовать спектрофотометрический метод для исследования кинетики образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ при деалкилировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом.

При мольном соотношении $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 < 1$ протекает только реакция 2.13.

За кинетикой образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ можно следить по скорости изменения концентрации Br_2 , которая может быть рассчитана по формуле

$$[\text{Br}_2] = D/\varepsilon \cdot l, \quad (3.12)$$

где D – оптическая плотность, ε – молярный коэффициент светопоглощения ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), l – толщина поглощающего слоя (см).

Изучение кинетики образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ проводили с использованием спектрофотометра Evolution 600 в кварцевой кювете объемом 4,5 мл и толщиной слоя 10,00 мм. Кювету помещали в алюминиевый термостатируемый кюветодержатель, находящийся в кюветном отделении спектрофотометра. Устройство кюветодержателя представлено на рисунке 3.12.

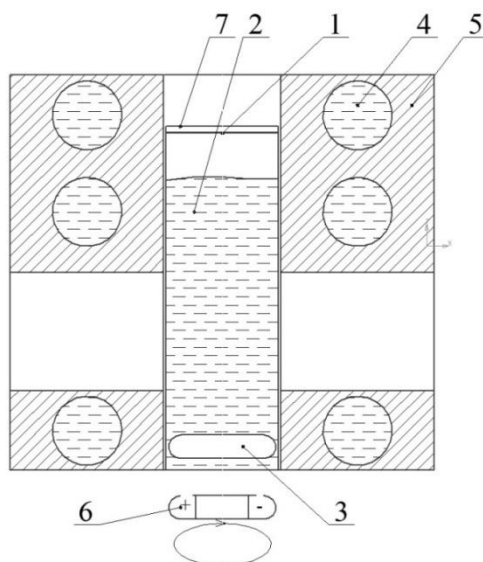


Рисунок 3.12 Устройство термостатируемого кюветодержателя, используемого для изучения кинетики образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$: 1 – кварцевая кювета, 2 – раствор реагентов, 3 – мешальник, 4 – канал для циркуляции тосола, 5 – кюветодержатель, 6 – магнитная мешалка, 7 – крышка кюветы

Внутри кюветодержателя имелись отверстия диаметром 10 мм для прохождения светового потока и каналы, по которым циркулировала охлаждающая жидкость – тосол, подаваемый из криостата КРИО-ВТ-06. Стабильность заданной температуры в кюветодержателе поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Перемешивание в кварцевой кювете осуществляли с помощью мешальника в стеклянной оболочке с использованием магнитной мешалки, расположенной под

кюветодержателем. Мешальник в кювете располагался так, чтобы не препятствовать прохождению светового потока.

В кювету с мешальником, помещенную в термостатируемый кюветодержатель, наливали 2 мл раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 с концентрацией 0,05 моль/л и закрывали крышкой, чтобы избежать потерь легколетучих компонентов, и выдерживали в течение 30 мин до стабилизации заданной температуры. Далее включали магнитную мешалку и из колбы с раствором Br_2 в CCl_4 с концентрацией 0,05 моль/л, которую термостатировали в криостате КРИО-ВТ-06, отбирали 2 мл раствора и добавляли к раствору $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 . Оптическую плотность раствора измеряли при максимуме поглощения брома в CCl_4 ($\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ нм}$) с интервалом 0,1 с в течение 1200 с. За это время концентрация брома снижалась от 100 до 19 %. Концентрацию брома рассчитывали, используя значение его коэффициента молярного светопоглощения в CCl_4 равного $\epsilon = 203 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [224].

С учетом того, что реакция йодирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ является реакций второго порядка [210], было сделано предположение, что и рассматриваемая реакция бромирования также имеет второй порядок, что в последствии подтвердилось.

Константу скорости рассчитывали для 5 значений концентраций Br_2 в интервале изменения содержания от 100 % до 19 % в 10 экспериментах согласно формуле 3.13. Начальная концентрация Br_2 – c_0 , c – концентрация Br_2 в момент времени t . Эксперимент проводили при температуре $T_1 = 288 \text{ К}$ и $T_2 = 298 \text{ К}$. Полученные данные усредняли, рассчитывали доверительный интервал, после чего определяли среднее значение константы скорости второго порядка для изучаемой реакции для каждой из температур эксперимента.

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{(c_0 - c)}{c_0 \cdot c} \quad (3.13)$$

Значение энергии активации рассчитывали согласно формуле 3.14 [225], где k_{II} – константа скорости реакции второго порядка при температуре 298 К, k_I – константа скорости реакции второго порядка при температуре 288 К.

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_{II}}{k_I} \quad (3.14)$$

3.5.2 Методики исследования кинетики взаимодействия метилгалогенидов свинца с бромом

Исследование кинетики реакций образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и PbBr_2 при взаимодействии $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ или $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ с Br_2 в CCl_4 проводили по одной методике. Порошкообразные $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ или $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ помещали в круглодонную колбу, куда предварительно был добавлен CCl_4 . Далее круглодонную колбу помещали в криостат КРИО-ВТ-06 с установленной заранее температурой для проведения эксперимента. Когда температура в колбе и криостате уравнивалась, добавляли раствор Br_2 в CCl_4 , обладающий той же температурой, что и раствор в колбе. При бромировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ мольное соотношение $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ составляло 1,5:1, процесс проводили при температурах 273 К, 283 К, 293 К и 303 К. Реакцию с $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ проводили при соотношении $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, равном 1,5:1, 2:1, 2,5:1 при температурах 313 К, 323 К, 333 К, 348 К. Содержимое колбы перемешивали верхнеприводной мешалкой с частотой оборотов 360 об/мин. В результате реакций 2.14 и 2.15 образовывался $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или PbBr_2 .

Через определенный интервал времени проводили отбор пробы из реакционной смеси. Пробы отбирали таким образом, чтоб в нее входила как жидкая, так и твердая фазы.

Далее суспензию фильтровали, твердый остаток на фильтре помещали в вакуумный эксикатор, где он находился в течение 20 минут при разряжении 10,1 кПа. Подготовленный таким образом образец растворяли и подвергали количественному и качественному исследованию при помощи методик, рассмотренных в настоящей главе.

На основании полученных результатов вычисляли значение степени образования (α), в случае реакции 2.14 – для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, 2.15 – для PbBr_2 (X – начальное содержание вещества в пробе, мг; Y – содержание вещества в пробе в текущий момент времени τ , мг; Z – содержание вещества в пробе при 100 %

окончании реакции, мг). На основании полученных данных строили зависимость $\alpha - \tau$.

$$\alpha = \frac{X-Y}{X-Z} \cdot 100 \%, \quad (3.15)$$

С учетом того, что реакции 2.14 и 2.15 протекают на поверхности твердой фазы, кинетику данных реакций рассматривали в контексте кинетики топохимических реакций [22]. Линеаризацию экспериментальных данных проводили в координатах уже известных уравнений формальной кинетики топохимических реакций («сокращающейся сферы» (3.16), Яндера (3.17), Козеева – Ерофеева (3.17), Кранка – Гинстлинга – Броунштейна (3.19)), уравнения:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_t \cdot t \quad (3.16)$$

$$((1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2 = k_t \cdot t \quad (3.17)$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = k_t \cdot t \quad (3.18)$$

$$1 - \frac{2}{3} - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_t \cdot t \quad (3.19)$$

На основании полученных данных строили кривые в координатах указанных уравнений и проводили линеаризацию при помощи программы MSExcel 2010. Оценивая величины достоверности аппроксимации (R^2) для каждого из условий эксперимента, выбирали уравнение, в координатах которого линеаризация проводится наиболее достоверно (величина R^2 должна быть наиболее близкой к 1).

Далее при помощи метода наименьших квадратов строили зависимость константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса (3.20) (k_t – температурная константа скорости, k_0 – истинная константа скорости, E_a – кажущаяся энергия активации).

$$\ln k_t = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3.20)$$

Из температурной зависимости константы скорости определяли предэкспоненциальный множитель: $\ln k_0$. Определив тангенс угла наклона прямой, рассчитывали значение кажущейся энергии активации реакции, на основании чего делали вывод, в какой кинетической области протекает реакция.

3.6 Выводы по главе 3

1. Найдены условия спектрофотометрического метода анализа, позволяющие с доверительной вероятностью $P=0,95$ определять минимальные количества метилгалогенидов Рb с дитизоном и ПАР с относительной погрешностью измерения, не превышающей 1 %. Предел обнаружения $Pb(CH_3)_2Br_2$, $Pb(CH_3)_3Br$ и $PbBr_2$ в случае определения их с дитизоном соответственно составил 0,241 мкг/мл, 0,089 мкг/мл и 0,045 мкг/мл, а в случае с ПАР для $Pb(CH_3)_2Br_2$ и $PbBr_2$ соответственно составил 0,015 мкг/мл и 0,214 мкг/мл.

2. Экспериментально найдено, что среднее значение коэффициента молярного светопоглощения диметилдибромида свинца с дитизоном в тетрахлорметане в диапазоне концентраций от 3,7 до 20,3 мкмоль/л составляет $\epsilon_{Pb(CH_3)_2Br_2}^{482\text{ нм}} = 68864 \pm 795 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а среднее значение коэффициента молярного светопоглощения диметилдибромида свинца с ПАР в водном растворе (рН=10) в диапазоне концентраций от 2 до 20 мкмоль/л составляет $\epsilon_{Pb(CH_3)_2Br_2}^{514\text{ нм}} = 40794 \pm 734 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАМЕТИЛСВИНЦА С БРОМОМ В ТЕТРАХЛОРМЕТАНЕ

4.1 Исследование продуктов взаимодействия тетраметилсвинца с бромом

Для выбора режимов проведения процессов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 и минимизации потерь изотопного Pb были проведены исследования продуктов взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 при 253 К, 263 К, 273 К, 283 К и 293 К. При каждой температуре раствор Br_2 в CCl_4 добавляли к раствору $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 в мольных соотношениях от 0,1 до 2,5. Выделенные в результате реакции кристаллические осадки представляли из себя бесцветные вещества.

Для идентификации продуктов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 исследуемый ИК-спектр сравнивали с ИК-спектрами $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, предварительно синтезированными по методике, описанной в работе [124] (рисунок 4.1). Для идентификации также использовали $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (Sigma-Aldrich). В таблице 4.1 представлено отнесение полос поглощения в ИК-спектрах синтезированных и ИК-спектрах, ранее описанных в работе [124] метилбромидов Pb.

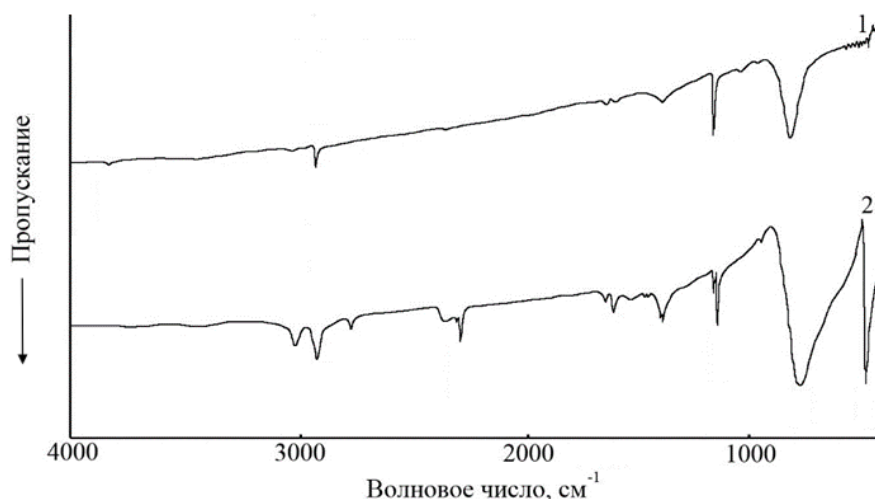


Рисунок 4.1 ИК-спектры, синтезированных $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ кривая (1) и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ кривая (2)

Отнесение основных полос поглощения в ИК-спектрах синтезированных
 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, (см^{-1})

Отнесение полос	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$			$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$	
	Лит.данные [124]	Sigma- Aldrich	Синтезиро- ванный	Лит.данные [124]	Синтезиро- ванный
$\nu_a(\text{CH}_3)$	3023	3023	3023	3020	3020
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2928	2926	2925	2920	2920
$2\nu\delta_a(\text{CH}_3)$	2774	2775	2775	—	—
$2\nu\delta_s(\text{CH}_3)$	2288	2288	2288	—	—
$2\nu\rho(\text{CH}_3)$	1609	1611	1610	—	—
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1396	1391	1391	1397	1391
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1149	1150	1150	1160	1165
$\rho(\text{CH}_3)$	784	779	778	821	822
$\nu_a(\text{PbC}_3)$	492	493	493	—	—

Из приведенных в таблице 4.1 данных видно, что в ИК-спектрах синтезированных метилбромидов Pb присутствуют все характеристические полосы поглощения, характерные для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$. Отличием ИК-спектра $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ от ИК-спектра $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ является наличие полос поглощений при 493 см^{-1} , при 2775 см^{-1} и при 3832 см^{-1} . Полученные данные позволили использовать ИК-спектроскопию для качественного анализа продуктов, образующихся при взаимодействии растворов $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 .

На рисунках 4.2 – 4.6 представлены ИК-спектры метилбромидов Pb, образующихся при деалкилировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 при различном мольном соотношении $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и температурном интервале от 253 К до 293 К.

Изучение ИК-спектров показало, что соединения, образующиеся при мольных соотношениях $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, равных от 0,1 до 1, соответствуют $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$. В ИК-спектрах веществ, полученных при мольных соотношениях от 1 до 2, исчезают полосы поглощений $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и появляются полосы поглощений, характерные для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$. При добавлении избытка Br_2 в ИК-спектре образующихся осадков обнаруживаются полосы поглощений, характерных только для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$.

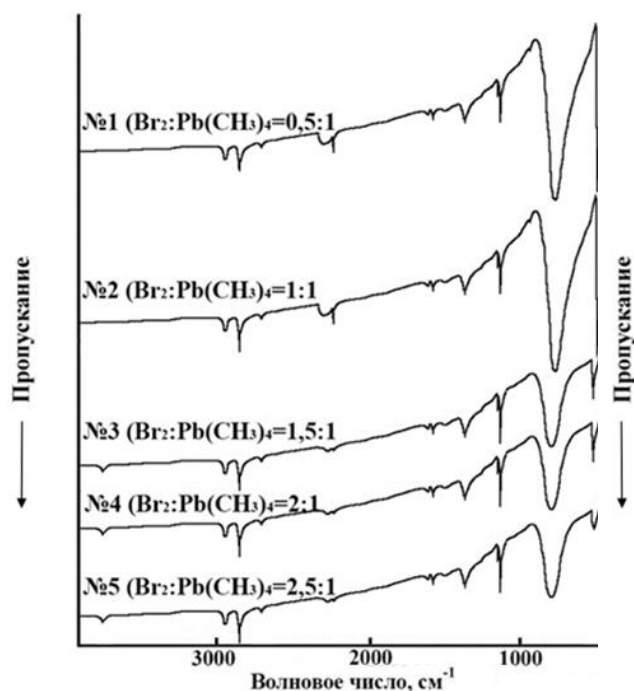


Рисунок 4.2 ИК-спектры продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 253 К

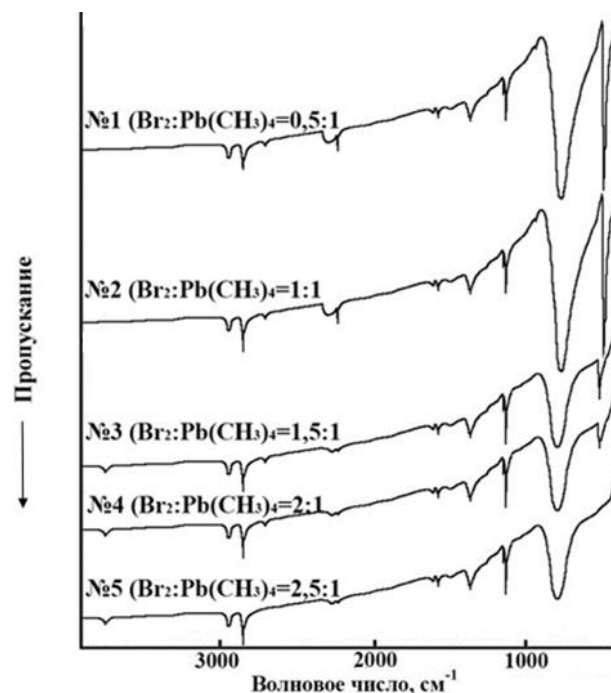


Рисунок 4.3 ИК-спектры продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 263 К

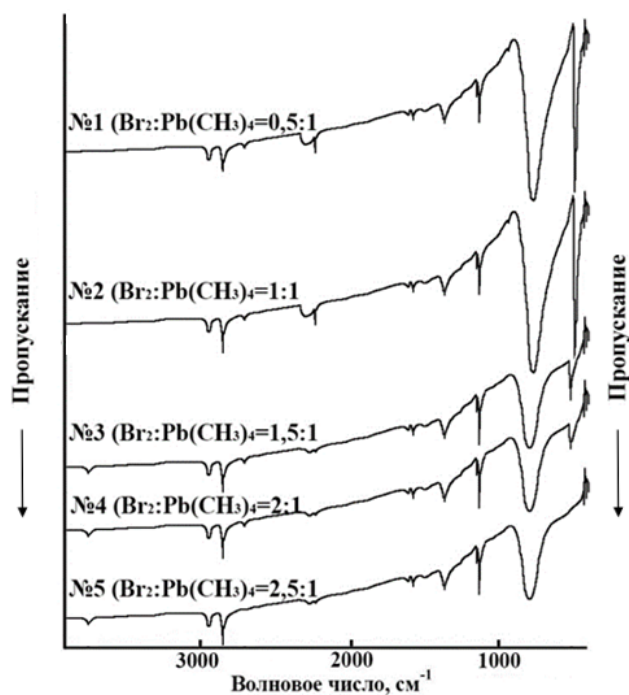


Рисунок 4.4 ИК-спектры продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 273 К

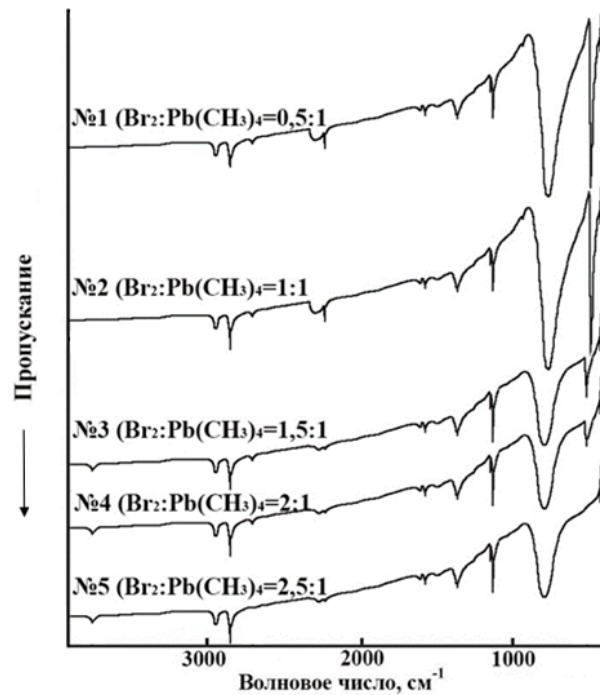


Рисунок 4.5 ИК-спектры продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 283 К

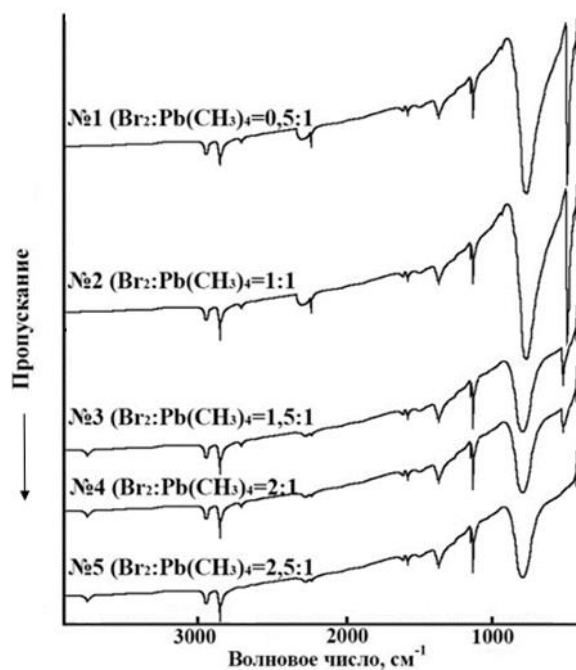


Рисунок 4.6 ИК-спектры продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 293 К

В таблице 4.2 в качестве примера представлены максимумы частот колебаний и их отнесение в ИК-спектрах продуктов деалкилирования, образующихся при взаимодействии растворов $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 при 283 К при различном мольном соотношении.

Таблица 4.2

Максимумы частот колебаний (см^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах продуктов, образующихся при взаимодействии растворов $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 при 283 К

Отнесение полос	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ [124]	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ [124]	Продукт, образующийся при мольном соотношении равном 0,5	Продукт, образующийся при мольном соотношении равном 2,5
$\nu_a(\text{CH}_3)$	3023	3020	3021	3020
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2928	2920	2925	2920
$2\times\delta_a(\text{CH}_3)$	2774	—	2773	—
$2\times\delta_s(\text{CH}_3)$	2288	2323	2286	2324
	1641	—	1641	—
$2\times\rho(\text{CH}_3)$	1609	—	1610	—
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1396	1414 1397	— 1391	— 1390
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1167 1154	1160 1154	1167 1150	1164 —
$\rho(\text{CH}_3)$	784 655	821 602	777 —	825 —
$\nu_a(\text{PbC}_2)$	—	523	—	—
$\nu_a(\text{PbC}_3)$	492	—	493	—
$\nu_s(\text{PbC}_3)$	463	—	460	—

Следует отметить, что согласно ИК-спектрам, при комнатной температуре в течение суток $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ разлагается с образованием $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, но соединение довольно устойчиво при температуре ниже 273 К. Скорость разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ увеличивается при повышении температуры. Соединение $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ устойчиво и пригодно для длительного хранения. Вероятно, что процесс разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ связан с меньшей прочностью связи $\text{Pb}-\text{CH}_3$ в соединении, содержащем два атома брома по сравнению с прочностью этой связи в соединении, содержащем один атом брома.

Индивидуальность соединений, полученных при мольных соотношениях $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, равных 0,5 и 2,5, для всех исследованных температур, подтверждается данными рентгенофазового анализа. В качестве примера на рисунках 4.7 и 4.8 представлены дифрактограммы продуктов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 при 293 К и мольном соотношении $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ равном, 0,5:1 и 2,5:1. Как видно из дифрактограмм каждое соединение имеет набор собственных межплоскостных расстояний, отличающихся друг от друга.

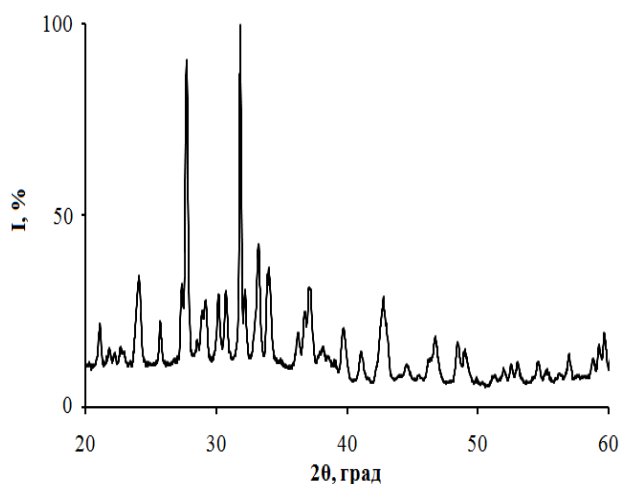


Рисунок 4.7 Дифрактограмма продуктов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 при 293 К и мольном соотношении $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4=0,5:1$

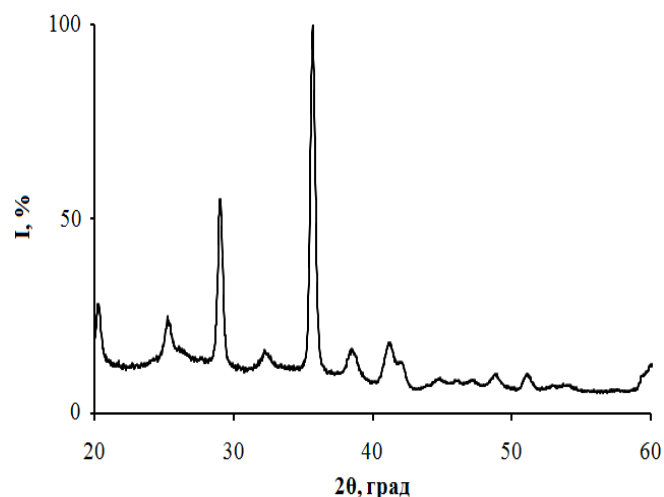


Рисунок 4.8 Дифрактограмма продуктов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 при 293 К и мольном соотношении $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4=2,5:1$

Сопоставление дифрактограмм соединения, образующегося при мольном соотношении 0,5, с дифрактограммой эталона $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (Aldrich) показало их идентичность.

На рисунках 4.9 – 4.13 представлены результаты количественного анализа метилгалогенидов Pb, образующихся при бромировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 при температурах: 253 К, 263 К, 273 К, 283 К и 293 К в диапазоне мольных соотношений Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ от 0,1:1 до 2,5:1. Количественный анализ проводили спектрофотометрическим методом с использованием дитизона и ПАР (условия проведения спектрофотометрического анализа представлены в главе 3).

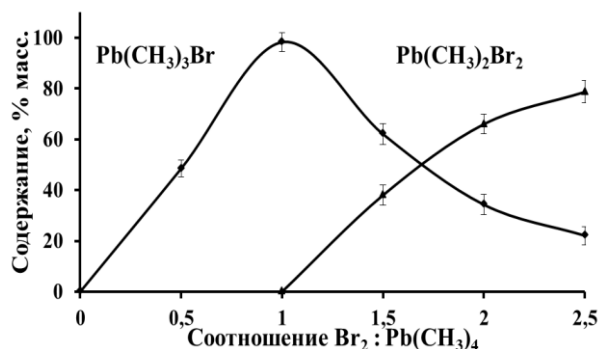


Рисунок 4.9 Выход продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 253 К, $n = 3$, $P = 0,95$

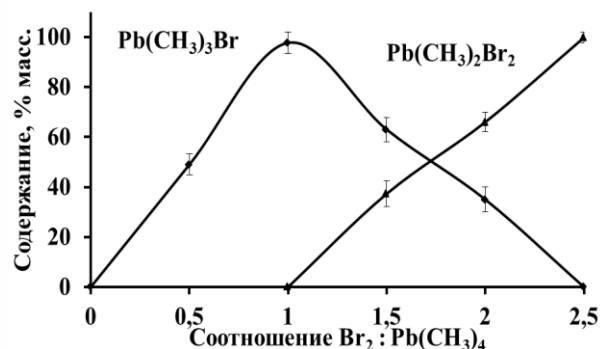


Рисунок 4.10 Выход продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 263 К, $n = 3$, $P = 0,95$

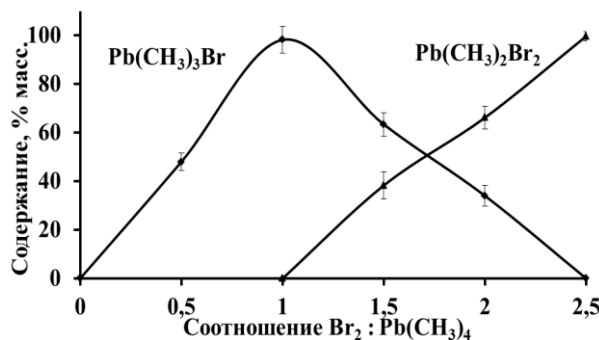


Рисунок 4.11 Выход продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 273 К, $n = 3$, $P = 0,95$

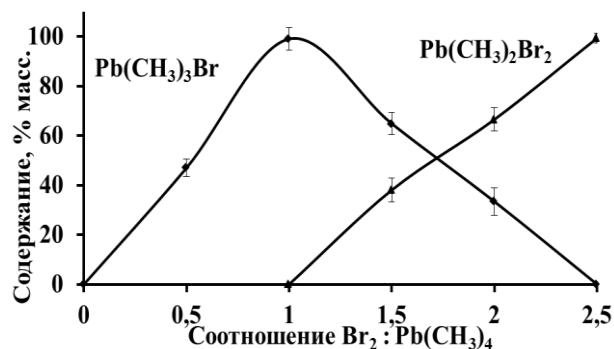


Рисунок 4.12 Выход продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 283 К, $n = 3$, $P = 0,95$

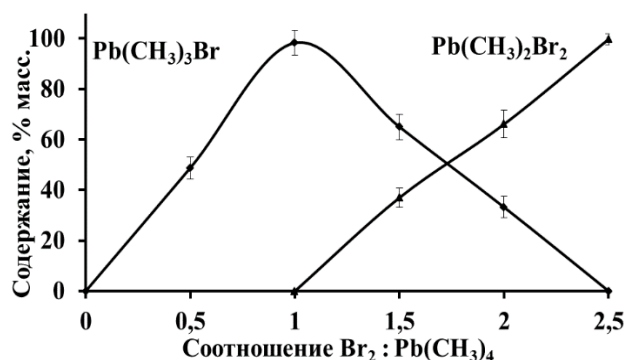
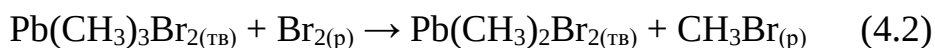
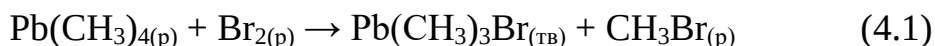


Рисунок 4.13 Выход продуктов бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при 293 К, $n = 3$, $P = 0,95$

Результаты спектрофотометрического анализа показали, что образование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ происходит при недостатке Br_2 и наибольший выход достигается при мольном соотношении Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, равном 1:1. В области мольных соотношений от 1:1 до 2,5:1 выход $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ уменьшается, а выход $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ увеличивается, т.е. образуется смесь продуктов реакции. Выше мольного соотношения, равного 2,5:1, образуется только $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

При исследованных условиях деалкилирования образование PbBr_2 не было обнаружено.

Таким образом, на основании данных спектрофотометрии, ИК-спектрометрии и рентгенофазового анализа можно утверждать, что реакция деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом протекает с замещением одной или двух метильных групп и в зависимости от мольного соотношения реагентов в исследуемом интервале температур образуются два соединения – $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, которые образуются по следующим уравнениям реакций:



Первая работа, в которой были показаны условия синтеза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ с количественным выходом, была опубликована в 1916 г. [219]. В ней указывалось, что образование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ при бромировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ возможно только в интервале температур от 198 К до 208 К, при этом температура не должна повышаться более 223 К, а для синтеза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ необходимо поддерживать температуру в интервале от 253 до 263 К. В последующих работах, касающихся бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и изучения физико-химических свойств метилбромидов Pb, авторы опирались на эти условия синтеза, например, в работах [113, 124].

Результаты, полученные в данной диссертационной работе, показывают, что образование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ определяется мольным соотношением $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и Br_2 , а температура в исследованном интервале не влияет на их образование.

4.2 Исследование кинетики бромирования тетраметилсвинца

4.2.1 Исследование кинетики образования триметилбромида свинца

Кинетические закономерности реакции 4.1 исследовали, измеряя скорость образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ в процессе бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 . На рисунках 4.14 и 4.15 представлены кинетические кривые реакции при 288 К и 298 К.

Методом подбора было определено, что кинетическая кривая реакции 4.1 описывается кинетическим уравнением второго порядка.

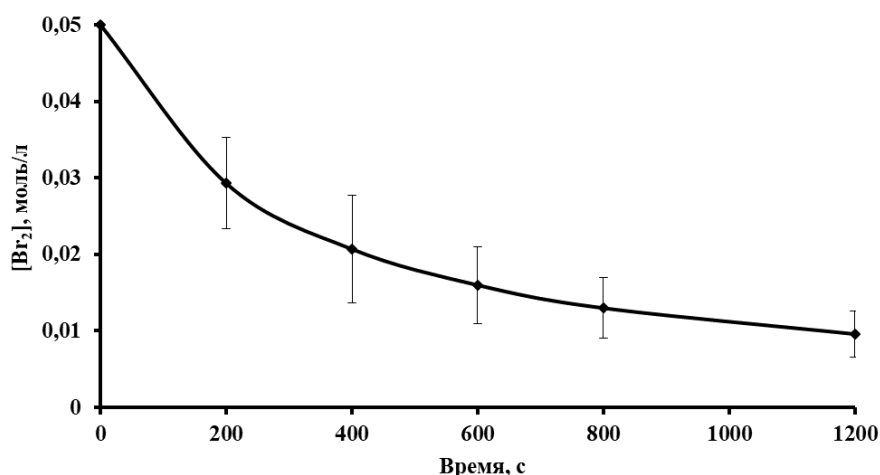


Рисунок 4.14 Изменение концентрации Br_2 от времени реакции 4.1 при температуре 288 К, $n = 10$, $P = 0,95$

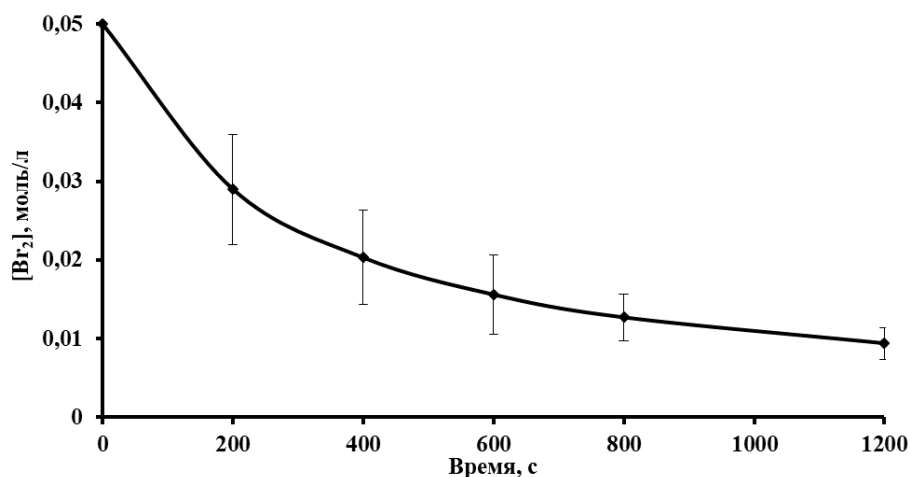


Рисунок 4.15 Изменение концентрации Br_2 от времени реакции 4.1 при температуре 298 К, $n = 10$, $P = 0,95$

В таблице 4.3 представлены расчетные значения констант скорости для реакции 4.1, рассчитанной по формуле для реакций второго порядка.

Таблица 4.3

Значения констант скорости реакции 4.1 при температурах 285 К и 298 К в CCl_4

Время, с	$k_2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
	$t = 288 \text{ К}$	$t = 298 \text{ К}$
200	0,071	0,072
400	0,071	0,073
600	0,071	0,074
800	0,071	0,073
1200	0,070	0,072

В пределах ошибки эксперимента рассчитанная константа скорости, представленная в таблице 4.3 – величина постоянная, на основании чего можно сделать вывод, что реакция 4.1 имеет второй порядок.

Среднее значение константы скорости реакции второго порядка при температуре 288 К составило $k_2 = 0,071 \pm 0,0003 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а при температуре 298 К $k_2 = 0,073 \pm 0,0006 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для сравнения, величина константы скорости второго порядка реакции $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с менее реакционноспособным I_2 в CCl_4 имеет меньшее значение и равна $0,0355 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [210]. Определённый в настоящей работе порядок реакции бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ совпадает с результатами [210] для реакции йодирования. Можно сделать вывод, что полученные данные о реакции 4.1 согласуются с опубликованными в литературе.

Значение кажущейся энергии активации для реакции 4.1, полученное в результате расчетов на основании методики, приведенной в работе [225], составило $E_a = 2,2 \text{ кДж/моль}$.

4.2.2 Исследование кинетики образования диметилдибромида свинца

Исследование кинетических закономерностей реакции 4.2 проводили, определяя степень образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ согласно выражению 3.15.

$$\alpha = \frac{X - Y}{X - Z}$$

Начальное содержание $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ в пробе – X, Y – содержание $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ в пробе в текущий момент времени τ , Z – содержание $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ в пробе при 100 % окончании реакции. Кинетические кривые реакции 4.2 представлены на рисунке 4.16.

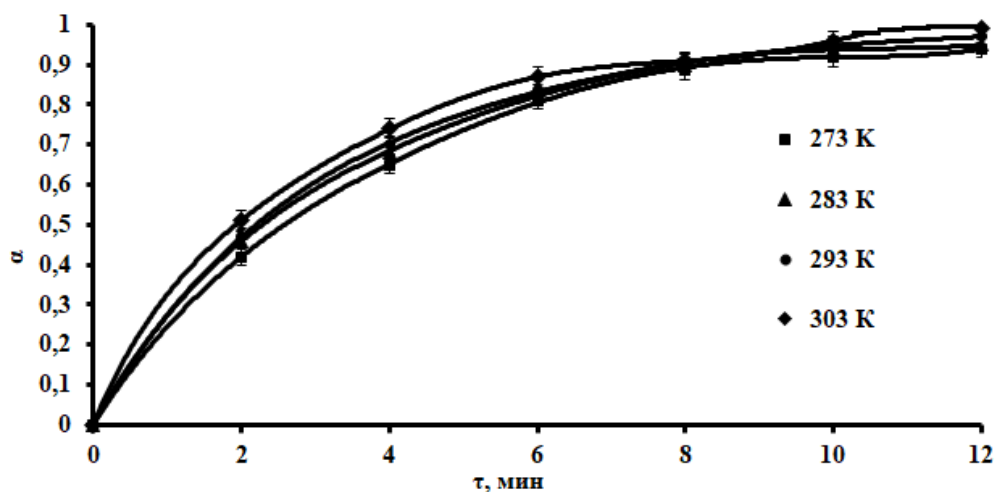


Рисунок 4.16 Зависимость степени образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ от температуры протекания реакции и времени. Мольное соотношение $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br} = 1,5:1$, $n = 5$, $P = 0,95$

Скорость реакции 4.2 увеличивается с ростом температуры. Учитывая, что данная реакция протекает на границе раздела фаз твердое – жидкость, кинетику данного процесса рассматривали в рамках кинетики топохимических реакций [226].

Линеаризацию экспериментальных данных проводили в координатах приведенных выше уравнений формальной кинетики топохимических реакций («сокращающейся сферы», Яндера, Козеева – Ерофеева, Кранка-Гинстлинга-Броунштейна [227]). Оценивая величину достоверности аппроксимации для каждого из уравнений формальной кинетики топохимических реакций, приведенную на рисунке 4.17, можно сделать вывод, что зависимость степени образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ от температуры протекания реакции и времени наиболее точно линеаризуется в координатах уравнения Кранка-Гинстлинга-Броунштейна.

На рисунке 4.18 приведена зависимость константы скорости процесса образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ от температуры в координатах уравнения Аррениуса. Численные значения для построения зависимости представлены в таблице 4.4.

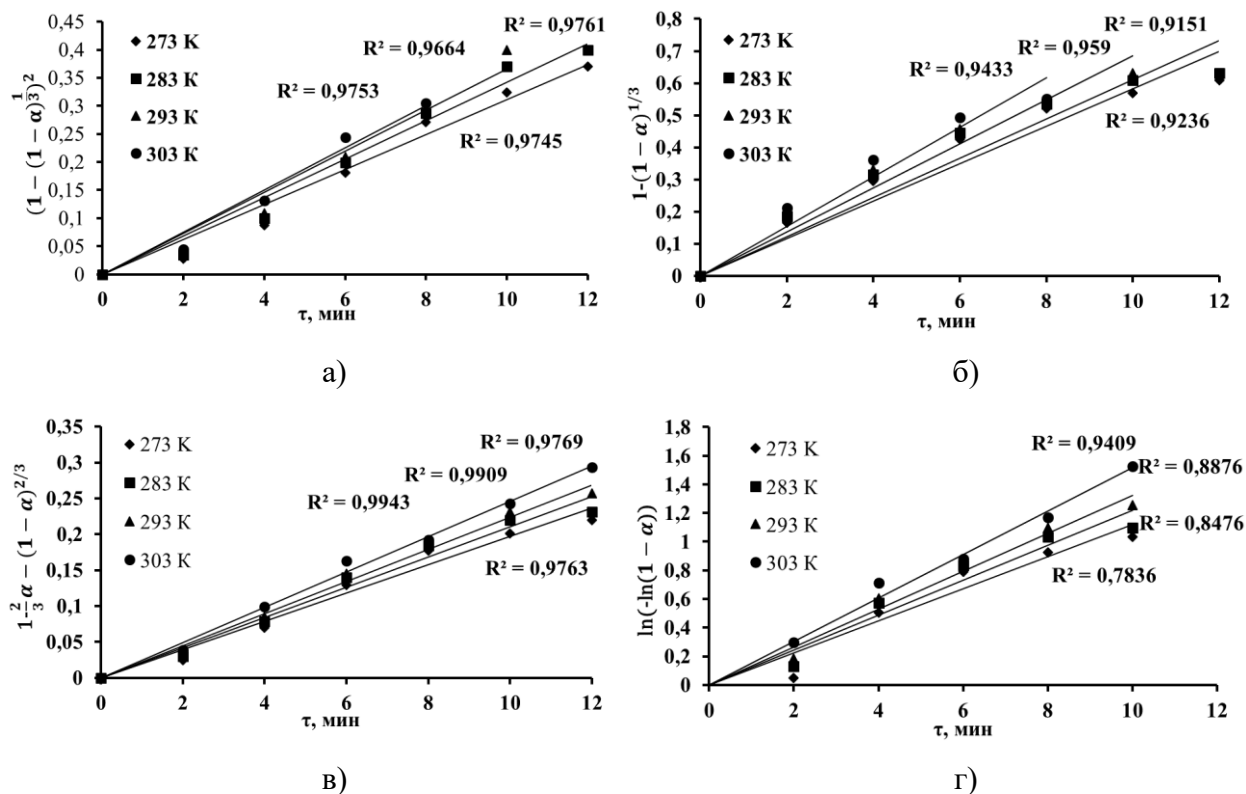


Рисунок 4.17 Результаты линеаризации экспериментальных данных в координатах уравнения: а) Яндера; б) «сокращающейся сферы»; в) Кранка-Гинстлинга-Броунштейна; г) Козеева – Ерофеева.

Таблица 4.4

Данные для построения зависимости константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса

Температура, К	k_T	$1000/T, K^{-1}$	$\ln k_T$
273	0,0197	1,83	-3,93
283	0,0211	1,80	-3,86
293	0,0224	1,77	-3,8
303	0,0246	1,74	-3,71

Из температурной зависимости, представленной на рисунке 4.18, можно вычислить предэкспоненциальный множитель: $\ln k_0 = 0,25$; $k_0 = 1,28 \text{ с}^{-1}$. Определив тангенс угла наклона прямой, рассчитывали значение кажущейся энергии активации реакции, которая равна $E_a = 19 \text{ кДж/моль}$. Зависимость степени образования от времени для данного процесса описывается уравнением:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = 1,28\tau e^{(-19000/RT)} \quad (4.3)$$

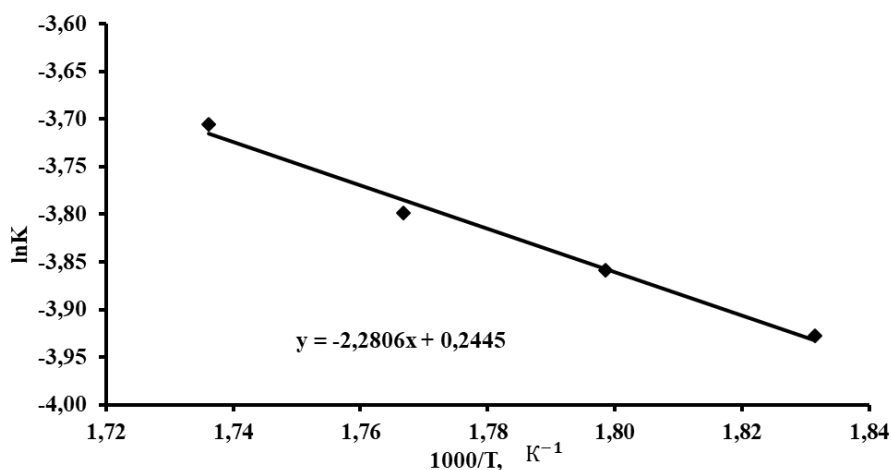


Рисунок 4.18 Зависимость $\ln K$ от обратного значения температуры

Можно отметить, что уравнение Кранка-Гинстлинга-Броунштейн наиболее точно описывает реакции, протекающие в диффузионных областях реагирования [225]. Управление скоростью бромирования $Pb(CH_3)_3Br$ возможно при применении таких факторов, как варьирование степени измельчения исходного вещества, скорости перемешивания и температура.

4.3 Исследование процесса пиролиза метилгалогенидов свинца

Известно, что продукты галогенирования метилгалогенидов Pb типа PbR_3X и PbR_2X_2 (X – атом галогена) проявляют неустойчивость и способны к реакции диспропорционирования с образованием различных свинецсодержащих продуктов [113]. Пиролиз $Pb(CH_3)_4$ протекает с выделением металлического Pb [113]. Сведений, посвящённых изучению превращений $Pb(CH_3)_3Br$ и $Pb(CH_3)_2Br_2$ при нагревании, в литературе не обнаружено, поэтому с целью изучения возможности получения металлического Pb из продуктов бромирования $Pb(CH_3)_4$ (для сокращения стадий переработки изотопно-обогащенного $Pb(CH_3)_4$) был исследован процесс пиролиза $Pb(CH_3)_2Br_2$ и $Pb(CH_3)_3Br$.

На рисунке 4.19 приведена термограмма $Pb(CH_3)_3Br$, на которой имеются два эндотермических эффекта при 411,85 К и 645,85 К. Первый эндотермический эффект связан с разложением $Pb(CH_3)_3Br$. Результаты рентгенофазового анализа, представленного на рисунке 4.20, показывают, что конечным продуктом термолиза является $PbBr_2$ и эндотермический эффект (рисунок 4.19) на кривой ДТА при

645,85 К соответствуют его плавлению, что согласуется со справочными данными [228].

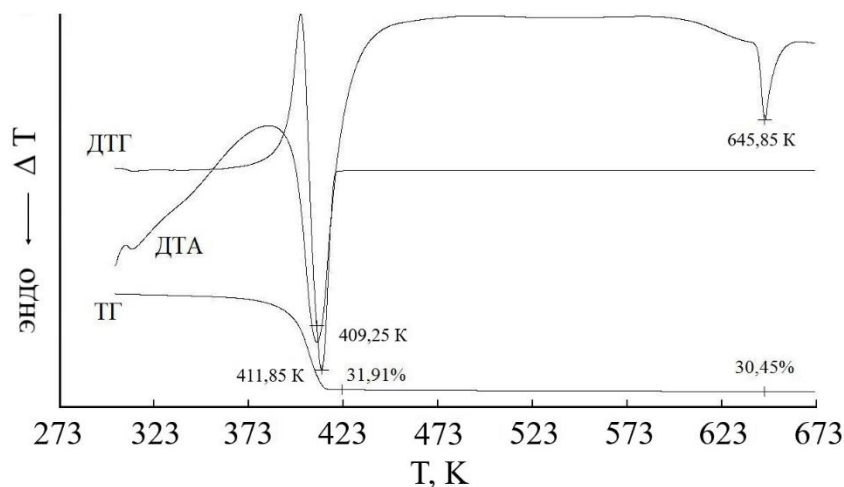


Рисунок 4.19 Термограмма $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$

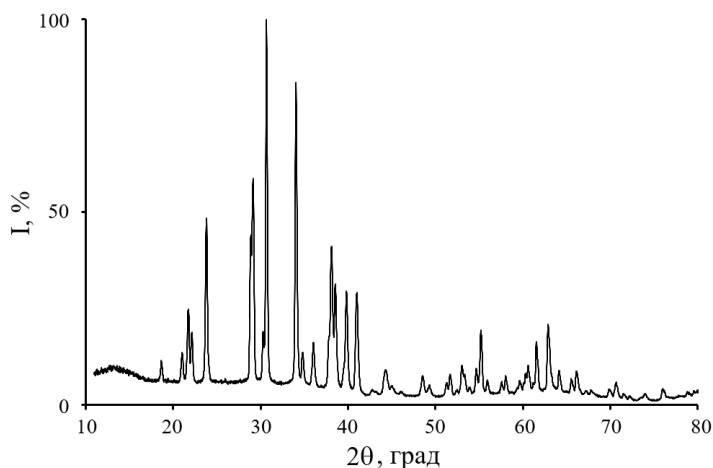


Рисунок 4.20 Дифрактограмма конечного продукта пиролиза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$

В газовой фазе с помощью масс-спектрометрии были зарегистрированы пики ионов с массовыми числами (m/e): 14, 15, 16, 28, 29, 30, 40, 44, 94 и 96, которые относятся к осколочным ион-радикалам и молекулярным ионам: CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ , C_2H_6^+ , C_3H_4^+ , C_3H_8^+ и CH_3Br^+ . При этом ион-радикалы CH_3^+ фиксируются масс-спектрометром с самого начала нагревания $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$. Это указывает, что разложение начинается с разрыва связи в группе $\text{Pb}-\text{CH}_3$, а образование других газообразных продуктов происходит в результате вторичных реакций.

Убыль массы при пиролизе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ составляет 31,9 %. Вычисленная убыль массы на PbBr_2 равна 56,6 %. Выход PbBr_2 от теоретического составляет 56,4 %. Это указывает на то, что при термическом разложении часть Pb переходит в

газовую фазу. Было предположено, что потеря Pb может происходить в результате улетучивания исходного соединения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ или в результате образования, в процессе пиролиза, газообразного свинецсодержащего продукта.

ИК-спектры $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и вещества, осаждающегося на стенках капсулы при изотермическом нагревании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ при 403 К, идентичны. Это подтверждает частичную возгонку $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ при нагревании.

Согласно [113] при разложении алкилгалогенидов свинца следует ожидать образования тетраалкилсвинцовых соединений, в нашем случае – $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Его образование может происходить по следующим схемам:



Для подтверждения этих схем пиролиз $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ был изучен в режиме прямого ввода образца в ионный источник масс-спектрометра. В полученном масс-спектре (рисунок 4.21) наиболее интенсивные пики принадлежат ионам с массовыми числами: 317 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$ (100 %); 208 Pb^+ (82,5 %); 287 PbBr^+ (72,6 %); 223 PbCH_3^+ (61,2 %); 94 CH_3Br^+ (55,1 %); 253 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3^+$ (54,3 %).

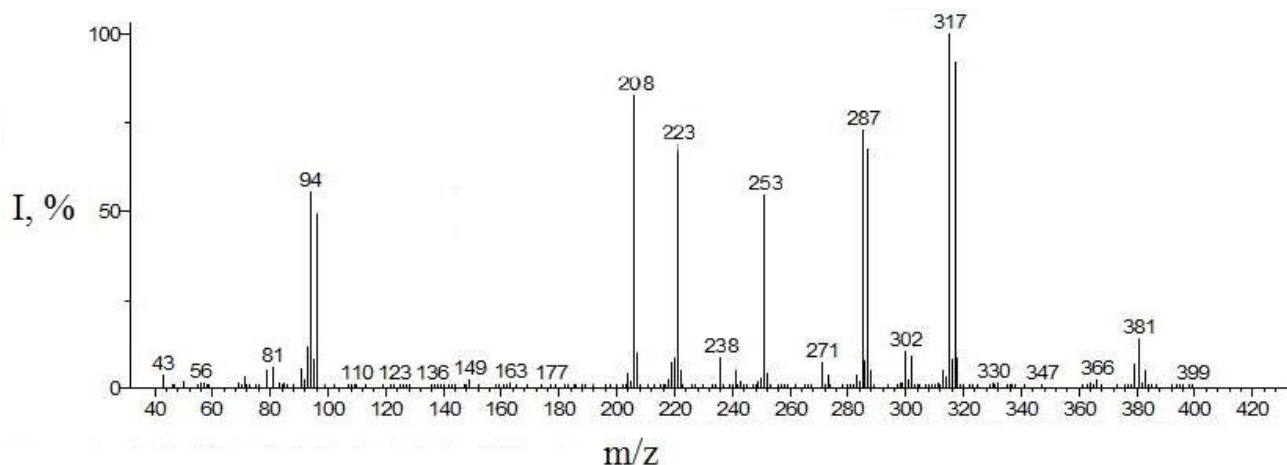


Рисунок 4.21 Масс-спектр газообразных продуктов пиролиза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$

Масс-спектр также показал наличие небольших количеств ионов с массовыми числами m/e (относительная интенсивность, %): 383 (13,9 %) $\text{PbCH}_3\text{Br}_2^+$; 302 (10,1 %) $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$; 238 (8,2 %) $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2^+$, 268 (7,1 %) $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4^+$; 81 (5,6 %) Br^+ ; 43 (3,5 %) C_3H_7^+ ; 57 (1,3 %) C_4H_9^+ .

Присутствие в масс-спектрах значительного количества осколков 208 Pb^+ и молекулярного иона $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4^+$ указывает на образование при термолизе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, который в процессе электронного удара подвергается радикальному распаду по уравнению [113]:



Таким образом, был сделан вывод, что пиролиз $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ сопровождается его частичной возгонкой и разложением.

Пиролиз $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ протекает более сложно и сопровождается тремя эндотермическими эффектами при 310,95 К, 390,25 К и 648,85 К (рисунок 4.22). Пиролиз $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ начинается при меньшей температуре, чем пиролиз $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, что указывает на его термодинамическую неустойчивость. Так же, как и при пиролизе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, конечным продуктом разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ по данным рентгенофазового анализа является PbBr_2 (рисунок 4.20, дифрактограммы конечного продукта пиролиза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ идентичны), поэтому эндотермический эффект на кривой ДТА при 648,85 К соответствует его плавлению. Убыль массы для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ составляет 60,33 %, а теоретически должна составлять 92,4 %. Выход PbBr_2 от теоретического составляет 65,3 %, что также указывает на переход Pb в газовую фазу.

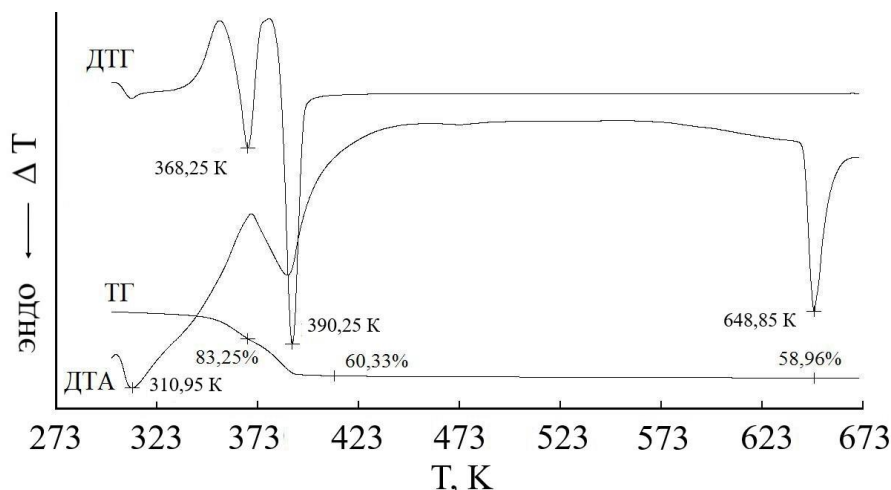
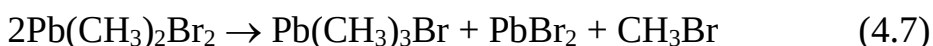


Рисунок 4.22 Термограмма $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$

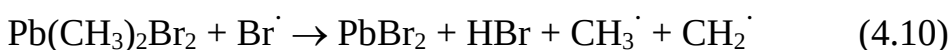
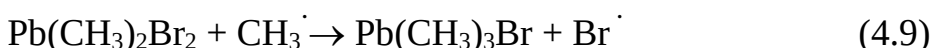
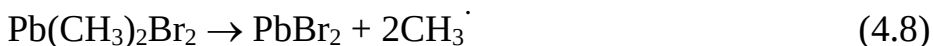
В составе газообразных продуктов термолиза с помощью масс-спектрометрии были обнаружены пики ионов с массовыми числами (m/e): 14, 15, 81 и 82, которые относятся к осколочным ион-радикалам CH_2^+ , CH_3^+ , Br^+ и молекулярному иону

HBr^+ . Для ион-радикалов CH_3^+ регистрируются два максимума при 310 К и при 390 К, а ион-радикалы CH_2^+ регистрируются только при 310 К. Появление Br^+ и HBr^+ в масс-спектре происходит при температуре 635 К в момент плавления PbBr_2 .

ИК-спектр вещества, полученного при изотермическом нагревании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ при 313 К, и ИК-спектр возгона, обнаруживаемого на стенках капсулы при нагревании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ идентичен ИК-спектру $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$. Его образование может происходить по схеме:



Отсутствие в масс-спектре CH_3Br указывает на более сложный процесс разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$. Образование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ возможно происходит по реакциям:



Удаление $\text{Br}^\cdot$ и HBr при высоких температурах указывает, что они находятся на поверхности PbBr_2 в адсорбированном состоянии, а их избыточное количество связано с недостатком в системе Pb, который частично возгоняется в виде $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$.

В масс-спектрах $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, полученных с использованием электронного удара, представленного на рисунке 4.23, обнаруживаются подобные по интенсивности пики, наблюдаемые при разложении $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и принадлежащие ионам с массовыми числами: 317 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$ (100 %); 253 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3^+$ (70,2 %); 223 PbCH_3^+ (43,7 %); 287 PbBr^+ (46,1 %); 208 Pb^+ (40,4 %); 302 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$ (8,4 %); 238 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2^+$ (7,5 %), 268 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4^+$ (1,1 %). Отличительной особенностью является отсутствие в масс-спектре иона с массовым числом m/e : 94 CH_3Br^+ ; 81 Br^+ ; 43 C_3H_7^+ и 57 C_4H_9^+ .

Таким образом, результаты исследования процесса пиролиза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, показали, что их пиролиз для прямого получения изотопно-обогащенного металлического Pb применять нецелесообразно из-за вероятности

увеличения потерь целевого компонента, связанного с высокой летучестью ионов, содержащих Pb, представленных в таблице 4.5.

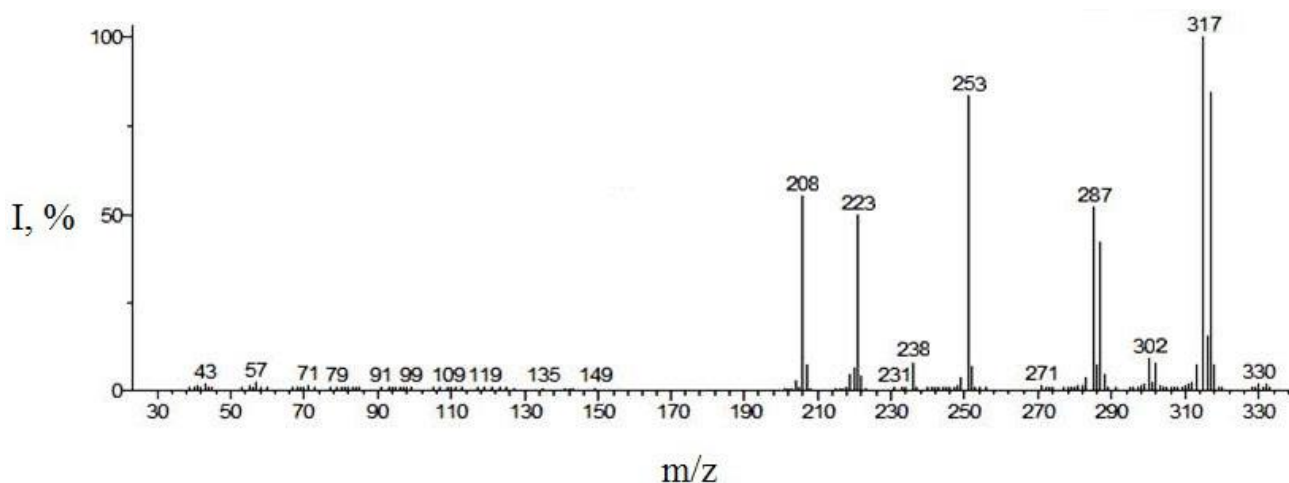


Рисунок 4.23 Масс-спектр газообразных продуктов пиролиза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$

Таблица 4.5

Значения m/z ионов, образующихся в результате пиролиза

$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$

Ион	CH_3Br^+	^{208}Pb	PbCH_3^+	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2^+$	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3^+$	PbBr^+	PbBrCH_3^+	$\text{PbBr}(\text{CH}_3)_2^+$
m/z	94	208	223	238	253	287	302	317

На основании проведенных исследований был сделан вывод, что бромирование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ необходимо проводить таким образом, чтобы конечным продуктом реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 являлся PbBr_2 .

4.4 Исследование кинетики образования бромида свинца (II)

Для определения условий получения PbBr_2 в качестве единственного продукта бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ были изучены кинетические закономерности процесса деалкилирования при больших концентрациях Br_2 и более высоких температурах.

Синтезированный $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ обрабатывали Br_2 при мольном соотношении Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ от 1,5:1 до 2,5:1 при температуре 313 К, 323 К, 333 К и 348 К в растворе CCl_4 . При этом протекала реакция:



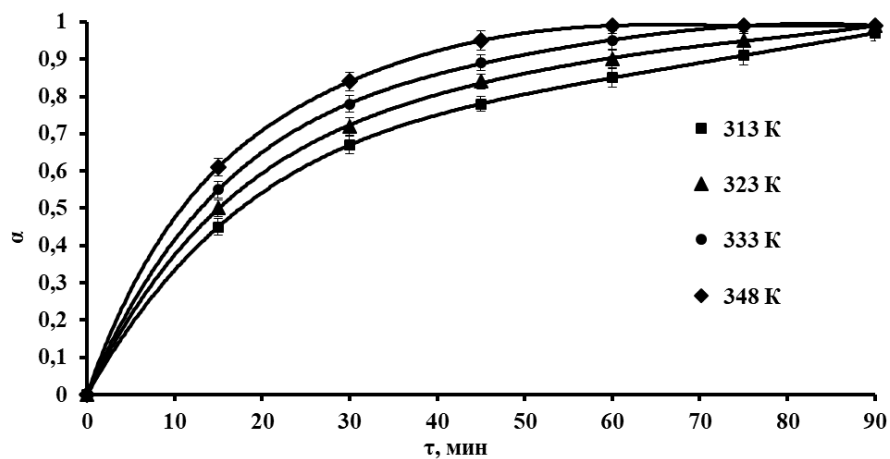


Рисунок 4.24 Зависимость степени образования PbBr_2 от времени и при различных температурах протекания реакции. Мольное соотношение $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 1,5:1$, $n = 5$, $P = 0,95$

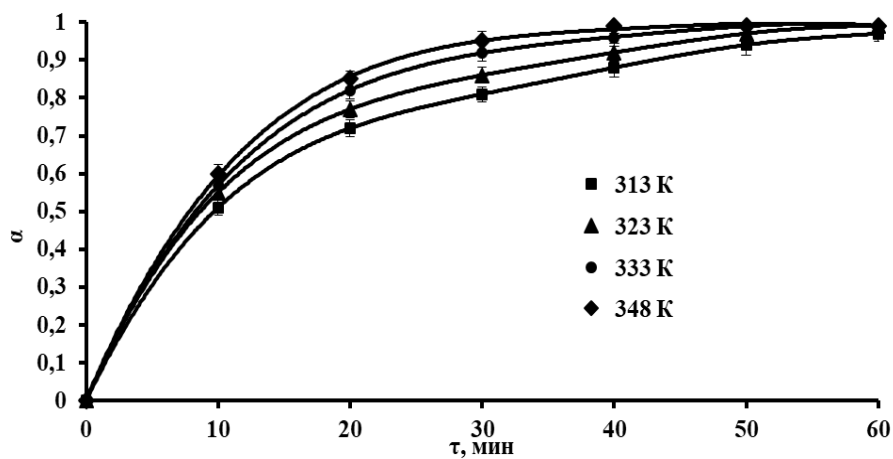


Рисунок 4.25 Зависимость степени образования PbBr_2 от времени и при различных температурах протекания реакции. Мольное соотношение $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 2:1$, $n = 5$, $P = 0,95$

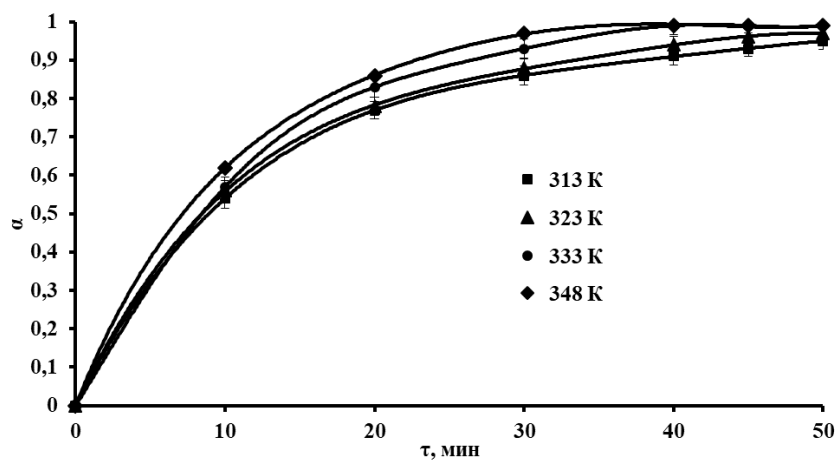


Рисунок 4.26 Зависимость степени образования PbBr_2 от времени для разных температур протекания реакции. Мольное соотношение $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 2,5:1$, $n = 5$, $P = 0,95$

На рисунках 4.24-4.26 приведены зависимости степени образования PbBr_2 от условий реакции. Взаимное расположение зависимостей $\alpha - \tau$ показывает, что в изучаемом диапазоне температур скорости процессов и значения степеней образования PbBr_2 растут с увеличением температуры.

С учетом того, что образование PbBr_2 протекает в результате деалкилирования твердофазного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, кинетику данного процесса необходимо рассматривать в контексте кинетики топохимических реакций [226]. Линеаризацию экспериментальных данных проводили в координатах известных уравнений формальной кинетики топохимических реакций («сокращающейся сферы», Яндера, Козеева – Ерофеева, Кранка-Гинстлинга-Броунштейна). Среднее значение величины достоверности аппроксимации (R^2) для каждого из уравнений приведено в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Среднее значение R^2 при линеаризации кинетических уравнений

Молярное отношение $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, моль/моль	Среднее значение R^2 для уравнения:			
	Сокращающейся сферы	Яндера	Козеева – Ерофеева	Кранка- Гинстлинга- Броунштейна
1,5:1	0,968	0,931	0,876	0,994
2:1	0,948	0,966	0,897	0,998
2,5:1	0,944	0,974	0,873	0,983

Наибольшая достоверность аппроксимации экспериментальных данных для каждого из молярных соотношений $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ была получена при линеаризации в координатах уравнения Кранка-Гинстлинга-Броунштейна. Данное уравнение наиболее точно описывает кинетику процесса деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$. На рисунках 4.27 – 4.29 представлена зависимость константы скорости процесса деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ от температуры в координатах уравнения Аррениуса на основании данных, представленных в таблице 4.7

Из приведенных температурных зависимостей можно произвести расчет кажущейся энергии активации (E_a) реакции, предэкспоненциального множителя (k_0) и составить уравнение зависимости степени образования $\alpha(\text{PbBr}_2)$ от времени

и температуры. Указанные данные для каждого из условий протекания реакции указаны в таблице 4.8.

Кинетические зависимости рассматриваемой реакции при различных условиях линеаризуются в координатах уравнения Кранка-Гинстлинга-Броунштейна, наилучшим образом описывающее процессы, протекающие в диффузионной области, что подтверждается величиной кажущейся энергии активации. Интенсификация процесса будет наблюдаться в случае уменьшения размера частиц $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, перемешивания и роста температуры реакции.

Таблица 4.7

Значения константы скорости процесса деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ при разных температурах и молярных отношениях Br_2 : $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$

Температура, К	k_T	$\ln k_T$	$1000/T, \text{K}^{-1}$
Br_2 : $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 1,5:1$			
313	0,0027	-5,91	3,19
323	0,0032	-5,74	3,1
333	0,0039	-5,55	3
348	0,0049	-5,32	2,87
Br_2 : $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 2:1$			
313	0,0043	-5,45	3,19
323	0,005	-5,3	3,1
333	0,0061	-5,1	3
348	0,0074	-4,91	2,87
Br_2 : $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 2,5:1$			
313	0,0048	-5,34	3,19
323	0,0054	-5,22	3,1
333	0,0072	-4,93	3
348	0,0074	-4,91	2,87

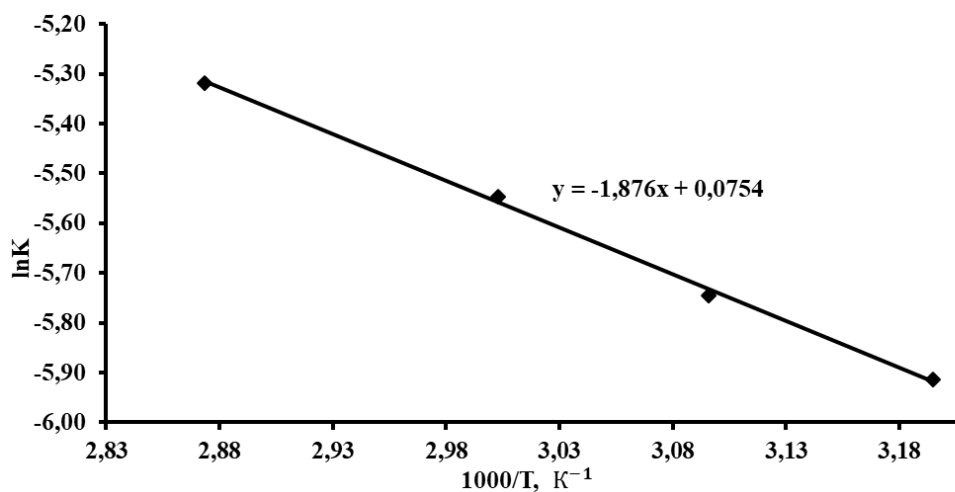


Рисунок 4.27 Зависимость $\ln k$ от обратного значения температуры, $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 1,5:1$

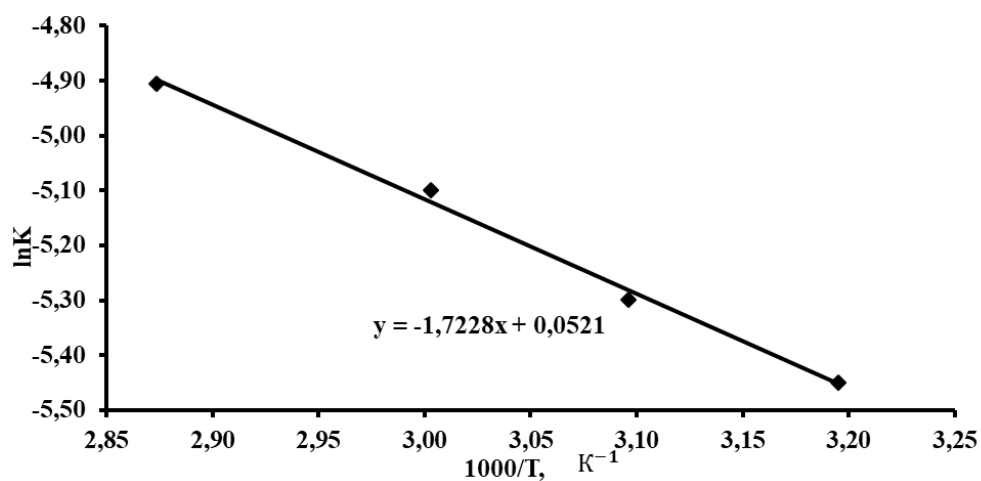


Рисунок 4.28 Зависимость $\ln k$ от обратного значения температуры, $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 2:1$

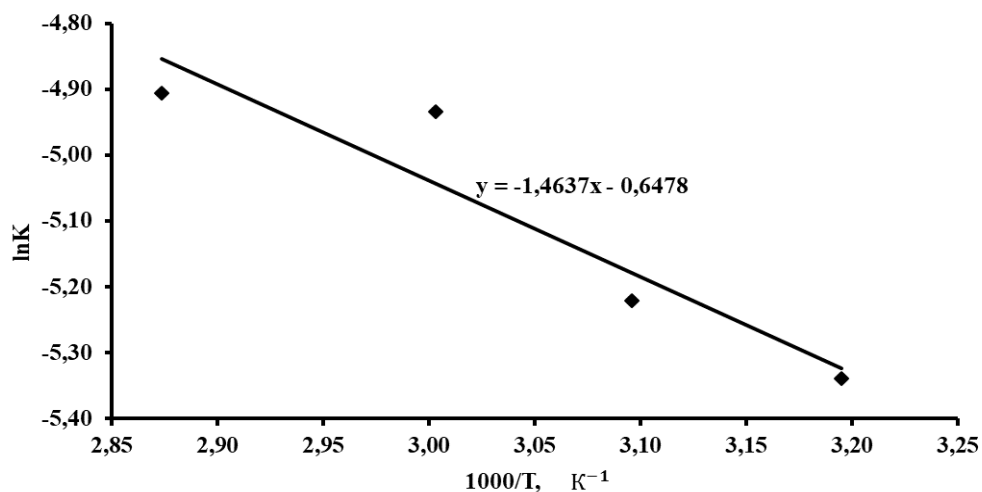


Рисунок 4.29 Зависимость $\ln k$ от обратного значения температуры, $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 2,5:1$

Значения кинетических параметров реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$

$\text{Br}_2: \text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$	E_a , кДж/моль	k_0	Кинетическое уравнение
1,5:1	15,6	1,08	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = 1,08\tau e^{(-15600/RT)}$
2:1	14,3	1,05	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = 1,05\tau e^{(-14300/RT)}$
2,5:1	12,1	0,52	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = 0,52\tau e^{(-12100/RT)}$

Оценивая условия реакции с точки зрения скорости протекания процесса деалкилирования, следует отметить, что время, за которое степень образования PbBr_2 достигает 98-99 %, для соотношений 2:1 и 2,5:1 отличается незначительно, в то же время при соотношении 2:1 реакция протекает значительно быстрее, чем при соотношении 1,5:1. Можно сделать вывод, что процесс деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ следует производить при соотношении $\text{Br}_2 : \text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ не менее 2:1 или же при $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ не менее 4:1.

Оценивая зависимости $\alpha(\text{PbBr}_2)$ - τ на рисунках 4.23-4.25 с точки зрения увеличения выхода PbBr_2 , следует отметить, что реакция 4.11 должна протекать при максимально возможной для этой системы температуре – приближенной к точке кипения растворителя CCl_4 (349,95 K).

4.5 Выводы по главе 4

1. На основании данных спектрофотометрии, ИК-спектрометрии и рентгенофазового анализа можно утверждать, что реакция деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 протекает с замещением одной или двух метильных групп в зависимости от мольного соотношения реагентов в интервале температур от 253 до 293 K с образованием двух соединений – $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$.

2. Термический анализ показал, что разложение $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ протекает с образованием PbBr_2 . Однако, при этом до 25-30 % Pb переходит в газовую фазу, что при переработке изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ потребует создание системы улавливания отходящих газов и приведет к усложнению технологического процесса. Поэтому использовать термическое разложение

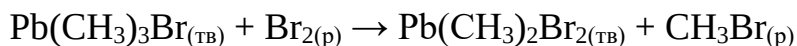
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ или $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ с целью получения изотопно-обогащенного PbBr_2 нецелесообразно. Необходимо при деалкилировании изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 создавать условия преимущественного образования неорганического PbBr_2 , из которого на последующих стадиях получать стабильные изотопы Pb в металлической форме.

3. Определено, что при бромировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 в интервале температур от 263 К до 293 К и мольных соотношениях $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ от 0,1:1 до 1:1 протекает реакция:



Установлено, что образование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ при взаимодействии $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 описывается кинетическим уравнением второго порядка с кажущейся энергией активации 2,2 кДж/моль.

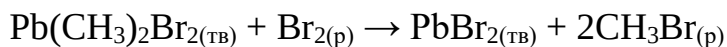
4. В рамках кинетики топохимических реакций изучены кинетические закономерности реакции взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_{(\text{тв})}$ с раствором Br_2 в CCl_4 в интервале температур от 273 до 313 К. Определено, что при взаимодействии при мольных соотношениях $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ от 1 до 2,5 протекает реакция:



Кинетические уравнения наиболее достоверно линеаризуются в координатах уравнения Кранка – Гинстлинга – Броунштейна. Величина кажущейся энергии активации для рассматриваемой реакции составила $E_a = 19$ кДж/моль. Реакция лимитируется диффузионными процессами. Уравнение зависимости степени образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ имеет вид:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = 1,23\tau e^{(-19000/RT)}.$$

5. Реакцию бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ исследовали в интервале температур от 293 К до 348 К при мольном соотношении $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, равном 1,5, 2 и 2,5. При этом протекает реакция:



Кинетические уравнения наиболее достоверно линеаризуются в координатах уравнения Кранка – Гинстлинга – Броунштейна. В результате было определено, что

образование PbBr_2 при деалкилировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ раствором Br_2 в CCl_4 протекает в диффузионной области, при этом с увеличением мольного отношения брома к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ от 1,5 до 2,5 значения кажущейся энергии активации реакции уменьшаются с 15,8 до 12,1 кДж/моль.

6. Для получения PbBr_2 в процессе деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 процесс следует проводить при мольном соотношения Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ не менее 4:1 при температуре, близкой к температуре кипения растворителя (CCl_4), т.е. 349,95 К.

ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ТЕТРАМЕТИЛСВИНЦА ДО СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ СВИНЦА И ЕГО ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

На основании комплексного анализа результатов теоретических и экспериментальных данных, полученных в результате проведенных в настоящей работе исследований, был разработан способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ по одному из изотопов Pb (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb или ^{208}Pb).

5.1 Описание способа получения металлического свинца из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца

На рисунке 5.1 представлена схема получения изотопно-обогащенного металлического Pb из $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. На рисунке 5.2 приведена аппаратурно-технологическая схема данного процесса.

Из транспортной емкости изотопно-обогащенный $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ переконденсировали в круглодонную колбу, содержащую CCl_4 . Бромирование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ производили раствором Br_2 в CCl_4 , затем растворитель отгоняли. Сухой продукт реакции (изотопно-обогащенный PbBr_2) прокаливали в трубчатой печи в токе очищенного, осушенного аргона для удаления соединений-примесей.

Измельченный PbBr_2 восстанавливали при помощи KBH_4 до Pb металлического, далее смесь фильтровали. Отфильтрованный металлический изотопно-обогащенный Pb подвергали восстановительной плавке в трубчатой печи в токе водорода, после чего металлический слиток формовали для приведения в товарную форму (лента или фольга).

Полученный Pb соответствовал марке СЗС (ГОСТ 3778-98), химическая чистота составила не менее 99,9 % масс., потери по целевому компоненту не превышали 3 % масс.

На рисунке 5.2 приведена аппаратурно-технологическая схема получения изотопно-обогащенного металлического Pb из $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

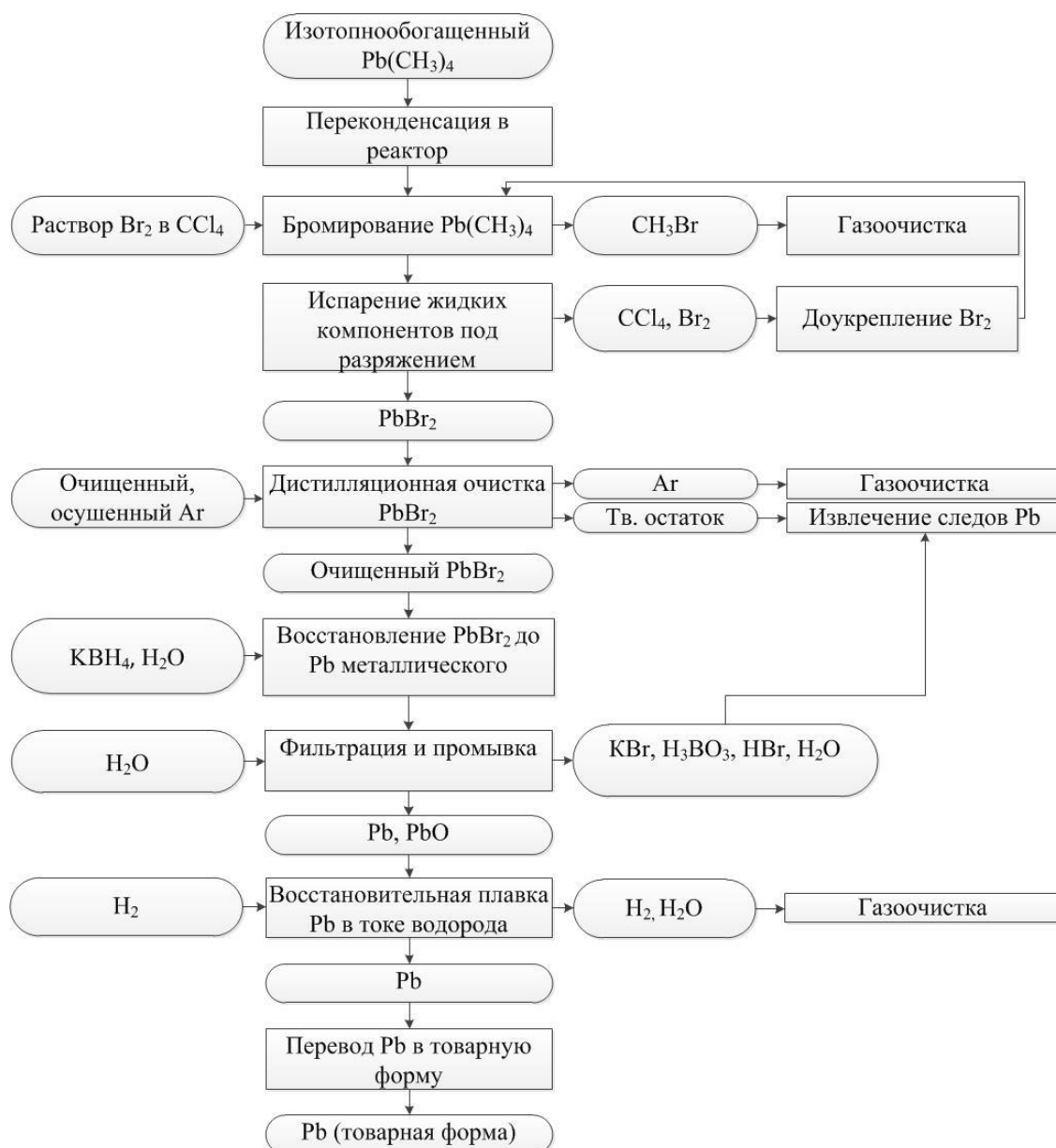


Рисунок 5.1 Схема получения Pb из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

Технические характеристики и назначение оборудования, входящего в аппаратурно-технологическую схему получения изотопно-обогащенного металлического Pb из $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, представлены ниже.

Позиция 1 – Ёмкость транспортная, объем от 200 мл до 2 л. Рабочее давление до 2,4 МПа. Материал корпуса – сталь 10X17H13M2T (ГОСТ 5632-72). Предназначена для хранения и транспортировки жидкого $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

Позиция 1.2 – Ёмкость мерная, объем 2,2 л. Рабочее давление до 2,4 МПа. Материал корпуса – сталь 10X17H13M2T (ГОСТ 5632-72). Предназначена для дозированного приема газообразного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

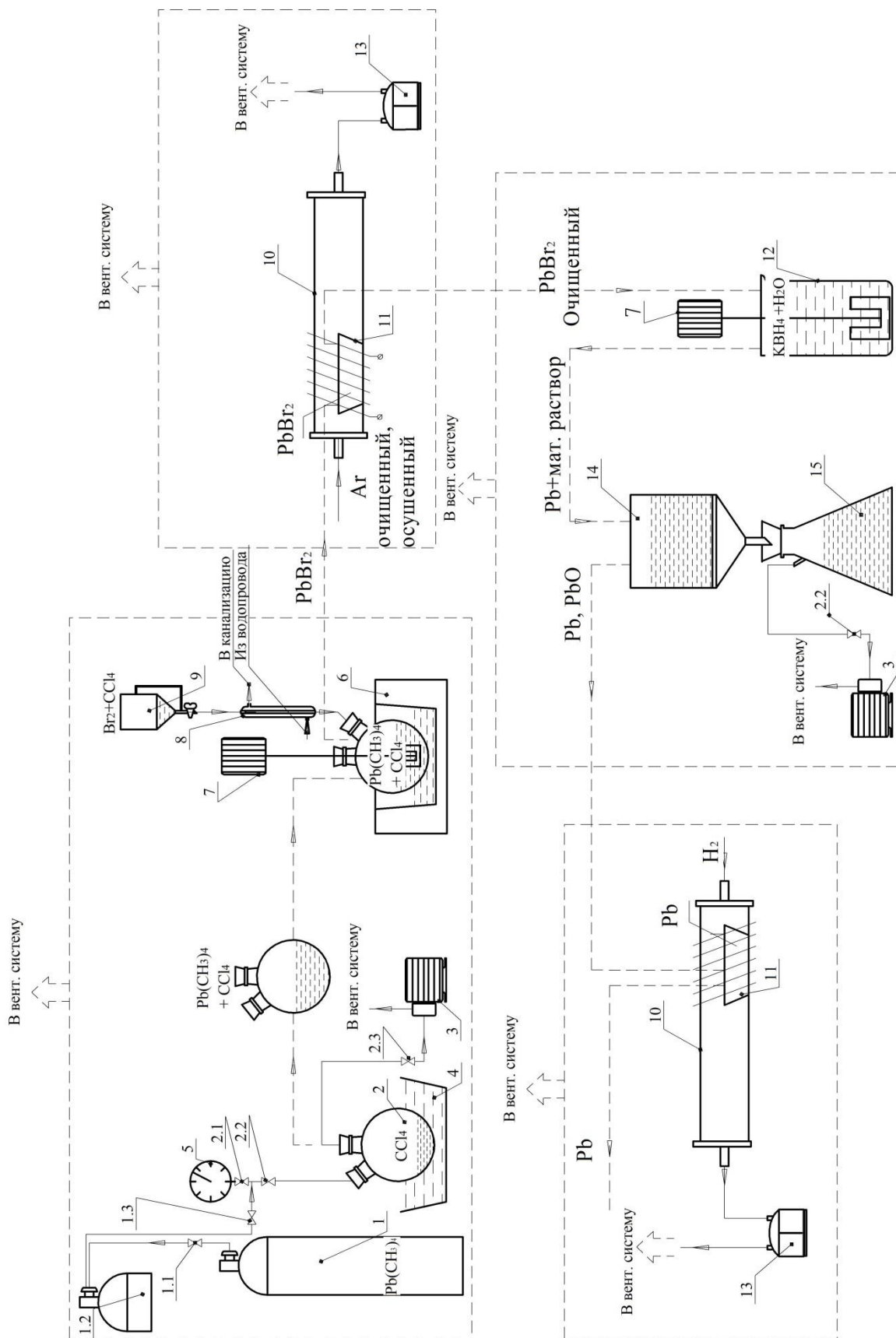


Рисунок 5.2 Аппаратурно-технологическая схема получения Rb из изотопно-обогащенного $\text{Rb}(\text{SH}_3)_4$

Позиция 2 – Колба круглодонная (ГОСТ 25336-82). Материал – стекло (ГОСТ 8680-73). Объем от 500 мл до 2000 мл (в зависимости от количества перерабатываемого $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$). Предназначена для проведения реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 .

Позиция 3 – Вакуумный насос 2НВР-5ДМ, мощность 0,55 кВт. Остаточное давление: $3,9 \cdot 10^{-3}$ МПа. Предназначен для создания разрежения в системе.

Позиция 4 – Азотная ловушка. Материал пенополистирол (ГОСТ 15558-87). Используется для охлаждения жидким азотом круглодонной колбы, предназначенной для деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 .

Позиция 5 – Вакуумметр показывающий (ГОСТ 27758-88). Предназначен для индикации степени разряжения в системе.

Позиция 6 – Термостат «Термотест-100». Диапазон поддерживаемых температур: от 243 К до 373 К. Предназначен для поддержания постоянной температуры реакционной смеси.

Позиция 7 – Мешалка лабораторная с верхним приводом IKARW 20. Насадка якорная двухлопастная. Материал мешалки – фторопласт (ГОСТ 10007-80). Предназначена для перемешивания реакционной смеси.

Позиция 8 – Холодильник лабораторный. Тип ХШ. (ГОСТ 25336-82). Материал – стекло (ГОСТ 8680-73). Предназначен для конденсирования паров и возврата конденсата в реакционную систему.

Позиция 9 – Воронка с обводной трубкой (ГОСТ 25336-82). Материал – стекло (ГОСТ 8680-73). Предназначена для дозирования раствора брома в CCl_4 в круглодонную колбу.

Позиция 10 – Печь трубчатая. Материал – стекло (ГОСТ 8680-73). Предназначена для прокаливания используемых в работе полупродуктов.

Позиция 11 – Лодочка кварцевая (ГОСТ 9147-80). Материал – стекло кварцевое. Предназначена для прокаливания PbBr_2 .

Позиция 12 – Стакан химический (ГОСТ 9147-80). Материал – стекло. Предназначен для проведения реакции восстановления PbBr_2 .

Позиция 13 – Склянка. Тип СПЖ (ГОСТ 25336-82). Материал – стекло (ГОСТ 8680-73). Предназначена для улавливания газов дистиляционной очистки PbBr_2 .

Позиция 14 – Воронка Бюхнера. Материал – фарфор (ГОСТ 9147-80). Предназначена для фильтрования под вакуумом.

Позиция 15 – Колба Бунзена (ГОСТ 25336-82). Материал – стекло (ГОСТ 8680-73). Предназначена для фильтрования в вакууме.

Позиции 1.1 и 1.3 – Сильфонный клапан запорный вакуумный. Материал корпуса – сталь 10Х17Н13М3Т (ГОСТ 5632-72). Предназначен для регулирования движения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ из транспортной емкости.

Позиции 2.1 и 2.2 – Клапан вакуумный запорный. Материал – стекло (ГОСТ 8680-73). Предназначен для регулирования движения газообразных веществ внутри системы.

Детальное описание отдельных стадий процесса получения изотопно-обогащенного металлического Pb из $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ приведено ниже.

5.1.1 Стадия переконденсации тетраметилсвинца в реактор

Схема переконденсации $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ из транспортной емкости, представлена на рисунке 5.3.

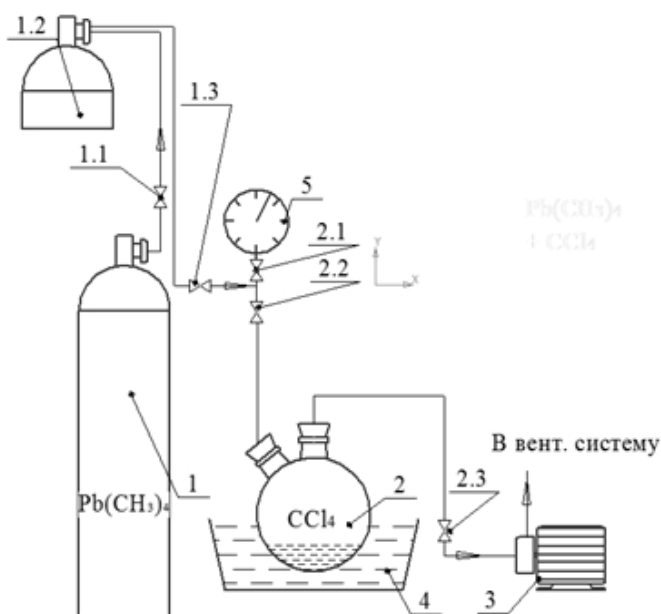


Рисунок 5.3 Схема переконденсации $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

В круглодонную колбу наливали CCl_4 , используемый в качестве растворителя для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, присоединяли ее к системе. Замораживали его, подавая жидкий N_2 в азотную ловушку. Оставив всю запорную арматуру, (кроме клапана 1.1) в открытом положении, систему вакуумировали. После этого закрывали клапаны 2.2 и 2.3.

После открытия клапана 1.1, 1.3 и 2.1 соединительные трубки системы, а также мерную емкость 1.2, заполняли парами изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Контроль наполнения системы осуществляли с помощью вакуумметра. Далее открывали клапан 2.2 (при этом закрыв клапан 1.1) и производили переконденсацию $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в круглодонную колбу. По окончании переконденсации запорную арматуру закрывали, колбу с $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и CCl_4 размораживали и получали раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 .

5.1.2 Стадия бромирования тетраметилсвинца

Круглодонную колбу (рисунок 5.4) с раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 помещали в термостат.

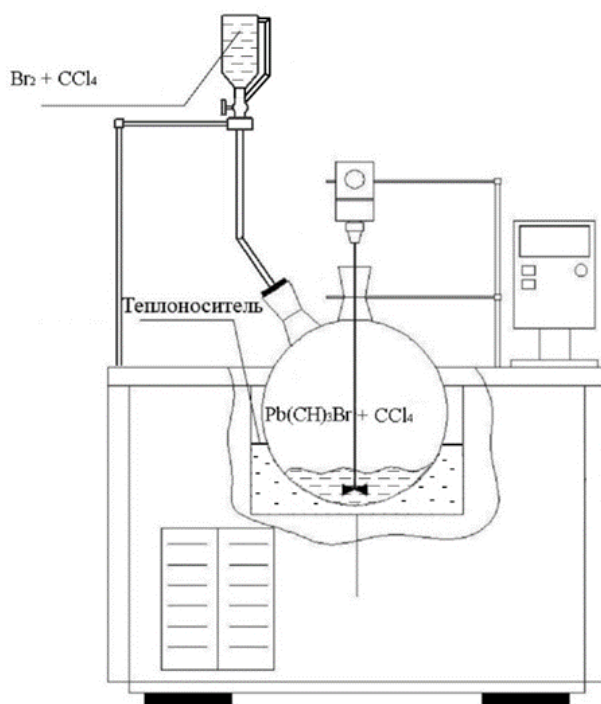


Рисунок 5.4 Схема бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

В систему $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4\text{-CCl}_4$ по каплям добавляли раствор Br_2 в CCl_4 до обеспечения мольного соотношения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ к Br_2 , равного 1:4, при температуре 273,15 К. Перемешивание смеси осуществлялось верхнеприводной мешалкой с гидрозатвором. Раствор Br_2 подавался из воронки с обводной трубкой через обратный холодильник для предотвращения выноса $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с отходящими газами. По окончании бромирования раствор нагревали до температуры кипения CCl_4 (349,95 К) и кипятили его с обратным холодильником в течении 60 мин. После этого холодильник меняли на прямой, растворитель отгоняли, конденсировали для возможного дальнейшего использования после доукрепления Br_2 . Полученный PbBr_2 был хорошо отделен от стенок колбы.

5.1.3 Стадия дистилляционной очистки бромида свинца (II)

После этапа бромирования PbBr_2 извлекали из колбы, измельчали и помещали в кварцевую лодочку (рис. 5.5). Дистилляционную очистку проводили в кварцевой трубчатой печи в токе осушенного и очищенного аргона в два этапа. Первый этап проводили при температуре 623 К, при этом удаляли легколетучие примеси. На втором этапе очистки повышали температуру печи до 1123 К. При этом в холодной части печи конденсировался PbBr_2 , а в лодочке оставались нелетучие примеси (С, SiO_2). Полученный таким образом PbBr_2 подвергали анализу на содержание примесей.

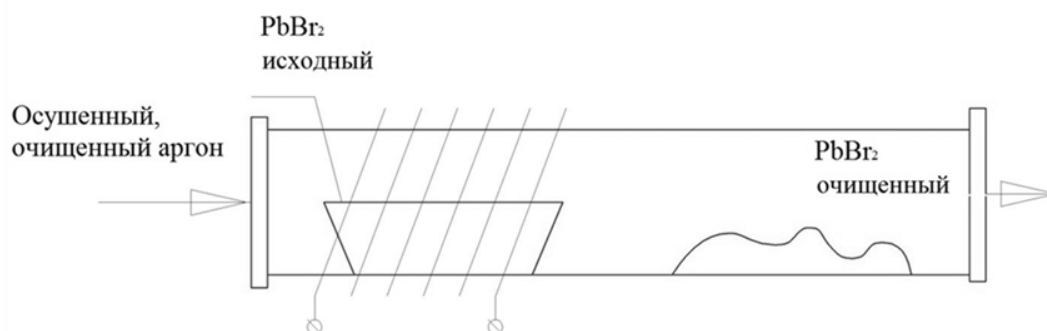


Рисунок 5.5 Схема дистилляционной очистки PbBr_2

Пробы $^{207}\text{PbBr}_2$, отобранные из исследуемого образца до и после дистилляционной очистки, анализировали на содержание примесей с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой серии iCAP6300 Duo.

Типичные результаты для всех переработанных партий дистиляционной очистки представлены в таблице 5.1 на примере одной из переработанных партий – $^{207}\text{PbBr}_2$.

Таблица 5.1

Содержание примесей в $^{207}\text{PbBr}_2$ до и после дистиляционной очистки

Элемент	Содержание примесей, ppm		*Δ, %
	До дистиляции	После дистиляции	
Al	24,0±0,9	15,8±0,7	34,2
Ag	6,7±0,6	5,8±0,5	13,4
B	70,0±3,1	3,3±0,5	95,3
Bi	2,6±0,2	<0,1	>96,2
Ca	20,5±1,1	6,7±0,8	67,3
Cd	5,8±0,8	0,3±0,1	94,8
Cr	3,4±0,4	3,3±0,5	2,9
Cu	60,1±4,1	25,5±3,2	57,6
Fe	3,3±0,2	2,8±0,2	16,4
K	7,5±1,6	5,1±1,2	32
Li	0,2±0,04	0,1	26,7
Mg	21,2±1,4	4,4±0,4	79,2
Mn	1,1±0,3	0,8±0,2	27,3
Mo	0,1	<0,1	>28,6
Na	32,9±1,5	23,3±1,6	29,2
Ni	18,5 ±1,1	11,7±1,2	36,8
Sb	3,3±1,8	3,4±1,9	-3,7
Si	8,7±1,9	7,5±1,7	13,8
Sn	3,0±0,4	2,6±0,4	13,3
Te	0,4	0,3	25

(*Δ – эффективность очистки)

Из данных таблицы 5.1 следует, что в образцах $^{207}\text{PbBr}_2$ после проведения дистиляционной очистки уменьшается содержание Al, Ag, B, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Si, Sn, Te. В то же время можно отметить практически

неизменное содержание Sb, незначительное увеличение которого можно соотнести с погрешностью определения для этого элемента (который составляет 1,9 %). Эффективность очистки для каждой отдельной примеси в пробе можно объяснить их различной летучестью. В рамках погрешности эксперимента величина эффективности очистки, полученная для партии $^{207}\text{PbBr}_2$, воспроизводилась для партий $^{204}\text{PbBr}_2$, $^{206}\text{PbBr}_2$, $^{208}\text{PbBr}_2$.

Представленные данные показывают эффективность применения процесса дистилляционной очистки для снижения содержания примесей в образце $^{207}\text{PbBr}_2$ и, как следствие, в конечном продукте – металлическом изотопно-обогащенном ^{207}Pb .

5.1.4 Стадия восстановления бромида свинца (II) до свинца

Очищенный от примесей PbBr_2 в виде порошка добавляли в насыщенный водный раствор KBH_4 (18,4 %-ый раствор) при постоянном перемешивании; температура реакционной смеси составляла 293 К. При этом протекала химическая реакция восстановления PbBr_2 до металлического Pb:



Полученный раствор, содержащий мелкодисперсный Pb, нагревали для его коагуляции до 333 К и кипятили в течение 30 мин. Содержимое реактора фильтровали и промывали водой. Полученный металлический изотопно-обогащенный Pb сушили и далее подвергали восстановительной плавке. Маточники фильтрации направляли на извлечение следовых остатков Pb.

5.1.5 Стадия восстановительной плавки свинца

Агломераты полученного в результате восстановления металлического изотопно-обогащенного Pb покрыты оксидной пленкой. С целью их сплавления, а также удаления оксидной пленки, полученный Pb помещали в кварцевую лодочку и плавил в трубчатой печи в атмосфере водорода при температуре 923 К (рис. 5.6). Химическая реакция восстановления Pb представлена ниже.



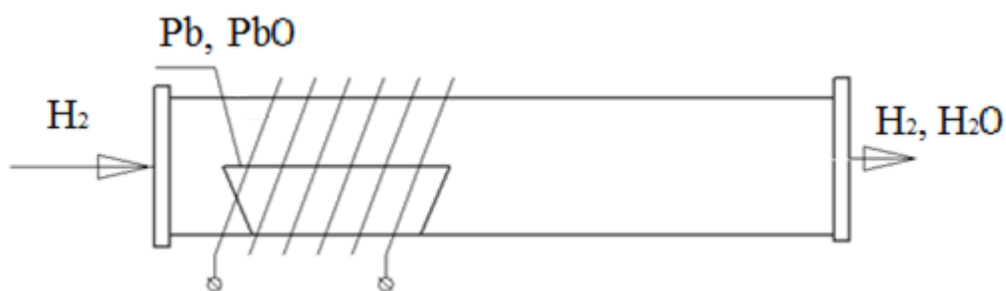


Рисунок 5.6 Восстановительная плавка Pb

Таблица 5.2

Содержание примесей в ^{207}Pb до и после восстановительной плавки

Элемент	Содержание примесей, ppm		*Δ, %
	До плавки	После плавки	
Al	15,9±0,5	15,7±0,8	1,3
Ag	6,3±0,3	5,7±0,5	5
B	2,8±2,2	2,7±1,2	3,6
Bi	<0,1	<0,1	Не определено
Ca	6,5±0,4	6,3±0,3	3,1
Cd	0,3±0,1	<0,3	Не определено
Cr	3,3±0,5	3,2±0,6	3
Cu	24,2±1,7	23,8±1,9	1,7
Fe	2,8±0,2	2,7±0,3	3,6
K	5,1±1,3	4,9 ±1,5	3,9
Li	<0,1	<0,1	Не определено
Mg	4,2±0,4	4,1±0,5	2,4
Mn	<1,0	<1,0	Не определено
Mo	<0,1	<0,1	Не определено
Na	23,6±1,1	23,5±1	0,4
Ni	11,7±1,4	11,7±1,3	0
Sb	3,5±1,7	3,4±1,7	2,9
Si	7,5±0,7	7,3±0,9	2,7
Sn	2,5±0,7	2,5±0,7	0
Te	<0,3	<0,3	Не определено

(*Δ – эффективность очистки)

Пробы ^{207}Pb , отобранные из исследуемого образца, рассмотренного в таблице 5.1, перед восстановительной плавкой и после нее, анализировали на

содержание примесей. Исследования проводили при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой серии iCAP6300 Duo. Результаты представлены в таблице 5.2.

Результаты, представленные в таблице 5.2, показывают, что во время стадии восстановления образец не загрязняется посторонними химическими реагентами. При этом восстановительная плавка изотопно-обогащенного Pb в токе водорода не оказывает значительного влияния на содержание элементов-примесей в образце. Полученный таким образом Pb имеет химическую чистоту не менее 99,9 %, что соответствует марке Pb СЗС (ГОСТ 3778-98). Выход изотопно-обогащенного Pb составляет не менее 97 %.

5.2 Практическая реализация разработанного способа

Разработанный процесс применяли при переработке партий $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в рамках выполнения договорных работ с АО «Сибирский химический комбинат» (таблица 5.3). Перечень элементов (Al, Ag, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sb, Si, Sn, Pb), содержание которых подлежит контролю в готовой продукции (металлическом изотопно-обогащенном Pb), был указан в технических заданиях.

Таблица 5.3

Данные по партиям изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$,
переработанных с применением разработанного технологического процесса

Номер партии	1	2	3	4	5
Масса $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, г	99	300	200	70	150
Масса Pb, г	76,5	232,3	155,0	54,2	116,0
Целевой изотоп	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Фактический уровень потерь Pb в результате переработки партии, %	2,86	2,75	2,80	2,92	2,90
Содержание Pb, %	>99,9	>99,9	>99,9	>99,9	>99,9

В результате переработки 819 г изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, было получено 616,1 г изотопно-обогащенного Pb в металлической форме. Неоднократное использование разработанного процесса подтвердило характеристики по химической и изотопной чистоте получаемого Pb, а также по уровню его потерь.

В таблице 5.4 приведены данные по содержанию элементов-примесей в полученном изотопно-обогащенном Pb после переработки партий изотопно-обогащенного $Pb(CH_3)_4$ с применением разработанного процесса.

Таблица 5.4

Содержание примесей в стабильных изотопах Pb
переработанных партий (см. таблицу 5.3)

Элемент, ppm	Содержание примесей, ppm					
	Партия № 1	Партия № 2	Партия № 3	Партия № 4	Партия № 5	Допустимое содержание
Al	15±2	<20	<20	<20	<3	<20
Ag	<7	13±7	3±0,1	<30	<0,6	<30
Ca	<13	<7	<1	<0,7	<7	<15
Cr	<15	<15	<7	< 9	<15	<15
Cu	50±5	4,5±0,7	20±3	47±5	51±5	<60
Fe	<2	<40	<3,2±0,2	<4	<10±1	<40
Mg	<0,5	<10	<2	<4	<0,5	<10
Mn	<0,5	<0,6	<2	1,2±0,6	<0,5	<2
Ni	20±2	<20	13±1	12±1	109±4	<150
Sb	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Si	<2	<40	<26	<20	<2	<40
Sn	50±5	<10	<10	<10	<30	<60

В таблице 5.5 приведены данные об изотопном составе Pb в исходных партиях $Pb(CH_3)_4$ и в финальных продуктах.

Таблица 5.5

Изотопный состав по целевому изотопу в исходном изотопно-обогащенном $Pb(CH_3)_4$ и стабильных изотопах Pb в металлической форме, полученных по разработанному технологическому процессу, %

Вещество	Изотопный состав Pb				
	Номер переработанной партии $Pb(CH_3)_4$ в Pb (см. таблицу 5.3)				
	1	2	3	4	5
$Pb(CH_3)_4$	99,4±0,05	99,1±0,10	94,85±0,03	98,1±0,10	99,6±0,10
Pb	99,283±0,015	99,02±0,01	94,80±0,01	98,04±0,05	99,41±0,05

Из данных таблицы 5.5 следует, что в процессе переработки изотопно-обогащенного $Pb(CH_3)_4$ по разработанному технологическому процессу изотопного разбавления целевого изотопа не происходит. Незначительная разница

в значениях изотопного состава Pb в исходном $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и в конечных стабильных изотопах может быть связана с его определением на различных масс-спектрометрах: газообразный изотопно-обогащенный $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ определялся на газовых масс-спектрометрах, а металлический изотопно-обогащенный Pb – на твердотельных масс-спектрометрах, которые имеют различную пробоподготовку и метрологические характеристики.

Изотопно-обогащенный металлический Pb, полученный при помощи разработанного способа, соответствует требованиям Заказчика как по изотопному составу, так и по содержанию элементов-примесей.

5.3 Экономические аспекты разработанного способа

С целью оценки экономической эффективности разработанного способа по сравнению с известными способами переработки $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ был проведен расчет прямых затрат на материалы и электроэнергию (стоимость передела) для получения 1 кг металлического Pb (Таблица 5.6). Процессы гидрогенизации и окисления не рассматривались из-за их нетехнологичности.

Таблица 5.6

Затраты для получения 1 кг Pb из $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ для разных процессов

Процесс	Затраты, руб
Бромирование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и восстановление до Pb	3160
Фотолиз	3100
Пиролиз	14700

Разница в цене передела между разработанным процессом и наименее затратным (фотолиз) составляет 60 руб., что намного меньше, чем коммерческая стоимость самого недорогого изотопа (^{208}Pb) по данным [229] (Таблица 5.7).

Таблица 5.7

Стоимость стабильных изотопов Pb по данным [229]

Изотоп	Обогащение, %	Цена за 1 кг, млн.руб	Цена за 1 кг, тыс. \$
^{204}Pb	71-99+	4 424,0 – 910 080,0	70 000 – 120 000
^{206}Pb	99+	316,0	5 000
^{207}Pb	93	316,0	5 000
^{208}Pb	99+	126,4	2 000

Некоторое превышение стоимости разработанного способа над фотохимическим получением нивелируется недостатками фотолиза – формирование металлических пленок, препятствующих попаданию света в реактор и загрязнение Pb углеродом, что делает фотохимический способ получения Pb из $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ менее технологичным.

Оценка экономической эффективности разработанного способа получения изотопно-обогащенного Pb из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ показывает, что химический передел не может оказывать существенного влияния на конечную цену стабильных изотопов Pb. Высокая стоимость стабильных изотопов Pb прежде всего определяется способами, используемыми для их разделения.

В работе [41] проведена оценка удельных затрат на получение изотопа ^{208}Pb на газовых центрифугах при использовании различного сырья. Показано, что удельные затраты на получение 1 кг обогащенного до 99 % изотопа ^{208}Pb центрифужным способом из $\text{Pb}^{\text{nat}}(\text{CH}_3)_4$ составляют порядка ~ 442 400 руб. (7000 \$). Удельные затраты получения ^{208}Pb , обогащенного до 95 % этим же способом из $\text{Pb}^{\text{nat}}(\text{CH}_3)_4$ снижаются до ~ 252 800 руб. (4000 \$).

5.4 Выводы по главе 5

1. Разработан способ получения стабильных изотопов металлического Pb из $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, обогащенного по одному из изотопов Pb (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb или ^{208}Pb).

2. В результате переработки 819 г изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с применением разработанного способа, было получено 616,1 г стабильных изотопов Pb в металлической форме.

3. Стоимость передела 1 кг изотопно-обогащенного металлического Pb по разработанному способу составляет 3160 руб. (~50 \$), что не может значительно влиять на его конечную цену на мировом рынке изотопов.

4. Получаемый по разработанному способу металлический Pb имеет химическую чистоту не менее 99,9 % масс., что соответствует марке СЗС (ГОСТ 3778-98). Выход изотопно-обогащенного Pb составляет не менее 97 %. Способ химической переработки исключает изотопное разбавление целевого компонента. Способ получения металлического Pb из $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ запатентован [230].

ВЫВОДЫ

1. С использованием квантово-механических расчётов получены значения стандартных термодинамических величин ($\Delta H_{f,298}^0$ и S_{298}^0) триметилгалогенидов свинца, диметилдигалогенидов свинца и метилтригалогенидов свинца, на основании которых проведена оценка термодинамической вероятности реакций деалкилирования тетраметилсвинца галогенами, которая показала необратимость реакций деалкилирования.

2. На основании термодинамического анализа реакций деалкилирования тетраметилсвинца галогенами и с учетом того, что реакция деалкилирования должна протекать с минимальными потерями изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, в качестве деалкилирующего агента тетраметилсвинца был выбран бром.

3. Установлены условия спектрофотометрического определения промежуточных продуктов, образующихся при взаимодействии тетраметилсвинца с бромом в тетрахлорметане, которые позволили изучить кинетику процесса деалкилирования. Показано, что предел обнаружения диметилдибромида свинца и триметилбромида свинца в случае определения их с дитизоном соответственно составляет 0,241 мкг/мл и 0,089 мкг/мл, а в случае определения диметилдибромида свинца с 4-(2-пиридилазо)-резорцином – 0,015 мкг/мл.

4. На основании данных спектрофотометрии, ИК-спектрометрии и рентгенофазового анализа установлено, что состав промежуточных продуктов деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане в интервале температур от 263 К до 293 К определяется мольным соотношением реагентов. При мольных соотношениях «бром/тетраметилсвинец» от 0,1 до 1 при деалкилировании образуется триметилбромид свинца; с увеличением мольных соотношений от 1 до 2,5 образуется смесь продуктов, состоящая из триметилбромида свинца и диметилдибромида свинца; выше мольного соотношения, равного 2,5, при деалкилировании образуется только диметилдибромид свинец.

5. С использованием дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, масс- и ИК-спектрометрии исследован пиролиз

триметилбромида свинца и диметилдибромида свинца в интервале температур от 293 К до 693 К. Установлено, что при нагревании метилбромидов свинца их разложение сопровождается частичной возгонкой и образованием газообразного тетраметилсвинца, что значительно снижает количественный выход конечного продукта пиролиза (бромида свинца (II)). Поэтому для получения изотопного металлического свинца использование процесса пиролиза метилбромидов свинца нецелесообразно из-за увеличения вероятности потерь изотопно-обогащенного материала.

6. Изучены кинетические закономерности процессов ступенчатого деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане. Установлено, что первая стадия бромирования описывается кинетическим уравнением второго порядка со значением величины кажущейся энергии активации 2,2 кДж/моль. Для последующих стадий значения кажущихся энергий активации реакций при мольном соотношении «бром/метилбромид свинца», равном 1,5, составили: для деалкилирования триметилбромида свинца – 19 кДж/моль; для деалкилирования диметилбромида свинца – 15,6 кДж/моль. Это указывает, что ускорение реакций деалкилирования можно обеспечить интенсификацией массообменных процессов.

7. Разработан и апробирован способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, включающий стадии бромирования тетраметилсвинца при мольном соотношении «бром/тетраметилсвинец», равном 4, в тетрахлорметане, дистилляционную очистку бромида свинца (II) при температуре 1123 К в токе аргона, восстановление бромида свинца (II) насыщенным водным раствором боргидрида калия до металлического свинца и его плавку в токе водорода при температуре 923 К, с выходом по металлическому свинцу более 97 % и химической чистотой не менее 99,9 %. Способ получения металлического свинца из тетраметилсвинца запатентован (патент РФ на изобретение № 2415185). Получен акт об использовании результатов научно-исследовательских работ на Заводе разделения изотопов АО «Сибирский химический комбинат» для получения товарных форм стабильных изотопов свинца (№ 40-41/5915 от 29.12.2011 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Catanzaro, E. J. Absolute isotopic abundance ratios of common, equal-atom and radiogenic lead isotopic standards / E. J. Catanzaro, T. J. Murphy, W. R. Shields, E. L. Garner // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1968. – V. 72A. – № 6. – P. 261-267.
2. Баранов, В. Ю. Изотопы: свойства, получение, применение. / В. Ю. Баранов. М.: Физматлит, 2005. – 2 т. – 727 с.
3. Rabinowitz, M. B. Stable isotopes of lead for source identification / M. B. Rabinowitz // Clinical Toxicology. – 1995. – V. 33. – № 6. – P. 649-655.
4. Bollhöfer, A. The use of lead isotopes for research and monitoring the environmental impacts of uranium mining. Internal Report 462 / A. Bollhöfer. Australian Government: Department of the Environment and Heritage, 2003. – 1-24 p.
5. Doe, B. R. Lead Isotopes / B. R. Doe. New York: Springer-Verlag, 1970. – 137 p.
6. Фор, Г. Основы изотопной геологии / Г. Фор. М.: Мир, 1989. – 321- 352 с.
7. Изотопы свинца и вопросы рудогенеза: Труды ВСЕГЕИ. Новая серия. Т. 342. – Л.: Недра, 1988. – 243 с.
8. Gibson, W. M. The Radiochemistry of Lead / W. M. Gibson. National Research Council Report. NAS-NS=3040. – Washington: Subcommittee on Radiochemistry, 1961. – 166 p.
9. Зайцева, Н. Г. Сечения образования и выходы радионуклидов для ядерной медицины. Получаемых в ядерных реакциях под действием протонов с энергией <100 МэВ / Н. Г.Зайцева, Ч. Дептула, О. Кнотек, Ким Сен Хан, С. Миколаевский, П. Микец, Э. Рураж, В. А. Халкин, В. А. Конов, Л. М. Попиненкова. // Препринт ОИЯИ. Р6-90-138. Дубна: Издательский отдел ОИЯИ, 1990. – 1-24 с.
10. Зайцева, Н. Г. Определение выходов таллия - 200, 201, 202 при облучении мишеней обогащенного свинца протонами с энергией 100 МэВ /

Н. Г. Зайцева, О. Кнотек, Ким Сен Хан, Н. Микец, В. А. Халкин, В.А. Конов, Л. М. Попиненкова // Препринт ОИЯИ. Р6-85-804. Дубна: Издательский отдел ОИЯИ, 1985. – 1-7 с.

11. Дептула, Ч. Выделение радиоталлия из облученного протонами свинца методами сорбции из растворов на 12-молибдофосфате аммония и газовой термохроматографии / Ч. Дептула, Н. Г. Зайцева, Ким Сен Хан, О. Кнотек, П. Микец, В. А. Халкин // Препринт ОИЯИ. Р6-86-245. Дубна: Издательский отдел ОИЯИ, 1986. – 1-14 с.

12. Дмитриев, С.Н., Зайцева Н.Г. Радионуклиды для биомедицинских исследований. Ядерные данные и методы получения на ускорителях заряженных частиц / С. Н. Дмитриев, Н. Г. Зайцева // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 1996. – Т.27. – № 4. – С. 977-1042.

13. Fischer, R. $^{205}\text{Bi}/^{206}\text{Bi}$ Cyclotron production from Pb-isotopes for absorption studies in humans / R. Fischer, J. Wendel, B. Dresow, V. Bechtold, H. C. Heinrich // Appl. radial. isot. – 1993. – V. 44. – № 12. – P. 1467-1472.

14. Brown, L. C. The Large-Scale production of carrier-free for medical application / L. C. Brown, A. P. Callahanj // International Journal of Applied Radiation and Isotopes. – 1975. – V. 26. – P. 213-217.

15. Thakur, M. Fabrication and characterization of carbon-backed thin ^{208}Pb targets / M. Thakur, R. Dubey, S. R Abhilash, B.R. Behera, B.P. Mohanty, D. Kabiraj, S. Ojha, H. Duggal // MethodsX. – 2016. – V. 3. – P. 542-550.

16. Folger, H. Development of ^{207}Pb , ^{208}Pb and ^{209}Bi target wheels in the synthesis of ^{107}Ns , ^{108}Hs and ^{109}Mt / H. Folger, W. Hartmann, F. P. Heßberger, S. Hofmann, J. Klemm, G. Münzenberg, V. Ninov, K.-H. Schmidt, H.-J. Schott, W. Thalheimer, P. Armbruster // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1993. – V. 334. – P. 69-79.

17. Hellbcrger, F. P. 'Slow' residues observed in the reaction $^{20}\text{Ne} + ^{208}\text{Pb}$ at $E/A = 8.6, 11.4$ and 15.0 MeV/u / F. P. Hellbcrger, V. Ninov, S. Hofmann, D. Ackermann, S. Saro, M. Veselsky // Z. Phys. A. – 1994. – V. 348. – P. 301-309.

18. Developments of ^{170}Er $^{204,206,207,208}\text{Pb}$ and ^{209}Bi target wheels for reaction studies and synthesis of heaviest elements / H. Folger, W. Hartmann, F.P. Heberger, S. Hofmann, J. Klemm, G. Miinzenberg, V. Ninov, W. Thalheimer, P. Armbruster / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1995. – V. 362. – P. 64-69.
19. Ball, J. B. Heavy ion elastic scattering survey (I). ^{208}Pb Target / J. B. Ball, C. B. Fulmer, E. E. Gross, M. L. Halbert, D. C. Hensley, C. A. Ludemann, M. J. Saltmarsh, G. R. Satchler // Nuclear Physics A. V. 252 (1975) – P. 208-236.
20. Pieper, S. C. Energy dependence of elastic scattering and one-nucleon transfer reactions induced by ^{16}O on ^{208}Pb . I / S. C. Pieper, M. H. Macfarlane, D. H. Gloeckner, D. G. Kovart, B. G. Harvey, D. L. Hendrie, H. Homeyer, J. Mahoney, F. Piihlhofer, W. von Oertzen, M. S. Zisman // Physical Review C. – 1978. – V. 18. – № 1. – P. 180-204.
21. Titarenko, Y. E. Excitation functions of product nuclei from 40 to 2600 MeV proton-irradiated $^{206,207,208,\text{nat}}\text{Pb}$ and ^{209}Bi / Y. E. Titarenko, V. F. Batyaev, R. D. Mulambetov, V. M. Zhivun, V. S. Barashenkov, S. G. Mashnik, Y. N. Shubin, A. V. Ignatyuk // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2006. – V. 562. – P. 801-805.
22. Franey, M. A. Sub-coulomb transfer reactions on ^{208}Pb with carbon and oxygen projectiles / M. A. Franey, J. S. Lilley, W. R. Phillips // Nuclear Physics A. – 1979. – V. 324. – P. 193-220.
23. Vibenholt, J. Application of $^{204\text{m}}\text{Pb}$ perturbed angular correlation of γ -rays spectroscopy in coordination chemistry / J. Vibenholt, M. Schau-Magnussen, M. Stachura, M. J. Bjerrum, P. W. Thulstrup, V. Arcisauskaite, L. Hemmingsen // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – P. 1992-1994.
24. Егоров, Н. Б. Квантово-химическое исследование структуры и свойств изотопночистых селенидов и теллуридов свинца / Н. Б. Егоров, О. Х. Полешук, И. И. Жерин, А. Л. Ивановский // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28. – № 20. – С. 1-6.

25. Cardona, M. Heat capacity of PbS: Isotope effects / M. Cardona, R. K. Kremer, R. Lauck, G. Siegle, J. Serrano, A. H. Romero // *Physical review*. – 2007. – В76. – Р. 075211.
26. Безносков, А. В. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в атомной энергетике / А.В. Безносков, Ю. Г. Драгунов, В.И. Рачков. М.: ИздАТ, 2007 г. – 72 с.
27. Хорасанов, Г. Л. Пути снижения затрат на утилизацию свинцового теплоносителя быстрого реактора за счет его обогащения свинцом-206 / Г. Л. Хорасанов, А. П. Иванов, А. И. Блохин, В. Н. Прусаков, А. Н. Чельцов, Л. Ю. Соснин // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерные константы*. – 2001. – № 2. – С. 80-85
28. Хорасанов, Г. Л. Основы создания малоактивируемого свинцового теплоносителя с изотопным обогащением для перспективных ядерно-энергетических установок / Г. Л. Хорасанов, А. И. Блохин // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерные константы*. – 2001. – № 1. – С. 131-143.
29. Орлов, В. В. Детерминистическая безопасность реакторов БРЕСТ / В. В. Орлов, В. С. Смирнов, А. И. Филин, А. Г. Сила-Новицкий, В. Н. Леонов, В. С. Цикунов, С. В. Баринов, В. А. Когут // *Докл. Международные конференции "ICONE-11"*. – 2003. – С. 1-9.
30. Хорасанов, Г. Л. Малоактивируемый теплоноситель на основе изотопа свинца Pb-206 для перспективных ЯЭУ / Г. Л. Хорасанов, А. П. Иванов, А. И. Блохин, М. В. Михайлюкова, А.Д. Коляскин, А. А. Глазков // *IV Всероссийская научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул»*. Сборник докладов. М.: ЦНИИАтоминформ, 1999. – С. 262-267.
31. Хорасанов, Г. Л. Низкотоксичный теплоноситель для РБН на основе свинца, обедненного его крайними изотопами / Г. Л. Хорасанов, А. П. Иванов, А. И. Блохин // *VII Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул»*. Сборник докладов. М.: ЦНИИАтоминформ, 2002. – С. 106-109.

32. Khorasanov, G. L. Application of stable lead isotope Pb-208 in nuclear power engineering and it's acquisition techniques / G. L. Khorasanov. – NY: Nova publishers. – 2013. – 184 p.
33. Апсэ, В. А. Некоторые преимущества использования радиогенного свинца в качестве теплоносителя быстрых реакторов / В. А. Апсэ, А. Н. Шмелев, А. М. Сироткин // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2010. – №4. – С. 5-15.
34. Khorasanov, G. L. Minimization of an initial fast reactor uranium–plutonium load by using enriched lead-208 as a coolant / G. L. Khorasanov, V. V. Korobeynikov, A. P. Ivanov, A. I. Blokhin // Nuclear engineering and design. – 2009. – V. 239. – P. 1703-1707.
35. Khorasanov, G. L. Lead Coolant for Fast Reactor-Burner with Hard Neutron Spectrum / G. L. Khorasanov, A. P. Ivanov, V. V. Korobeinikov // Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering. Proc. of the Int. Conf. on Future Nuclear Systems GLOBAL'99, Jackson Hole, Wyoming. – 1999. – P. 50-51.
36. Хорасанов, Г.Л. Нейтронно-физические характеристики электроядерной установки с теплоносителем из свинца-208 / Г. Л. Хорасанов, А. П. Иванов, А. И. Блохин // X Международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Сборник докладов. М.: ЦНИИАтоминформ, 2005. – С. 223-228.
37. Хорасанов, Г. Л. Стабильные изотопы свинца, никеля и молибдена для ядерной энергетики и способы их получения / Г.Л. Хорасанов, А. П. Иванов, А. И. Блохин // XI Международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нанотехнологиях». Сборник докладов. М.: ЦНИИАтоминформ, 2006. – С. 212-221.
38. Хорасанов, Г. Л. Возможность использования свинца, обогащенного изотопом свинца-208, из торийсодержащих руд и минералов для нужд атомной энергетики / Г. Л. Хорасанов, А. И. Блохин, А. А. Вальтер // Известия вузов. Ядерная энергетика. Физика реакторов. – 2012. – №2. – С. 26-38.
39. Shmelev, A. N. Radiogenic lead with dominant content of ^{208}Pb : new coolant and neutron moderator for innovative nuclear facilities / A. N. Shmelev,

G. G. Kulikov, V. A. Apse, E. G. Kulikov, V. V. Artisyuk // Science and Technology of Nuclear Installations. – 2011. – V. 2011. – P. 1-12.

40. Вальтер, А. А. Природный источник высокообогащенного свинца-208 в Украине для ядерной энергетики / А. А. Вальтер, В. Е. Сторижко, А. В. Андреев, В. Н. Павлюк, А. И. Писанский // Доповіді національної академії наук України. – 2015. – №5. – С. 61-70.

41. Смирнов, А. Ю. Оценка удельных затрат на получение изотопа свинец-208 на газовых центрифугах при использовании различного сырья / А. Ю. Смирнов, В. Д. Борисевич, Г. А. Сулаберидзе // Теоретические основы химической технологии. – 2012. – Т. 46. – № 4. – С. 463-469.

42. Мартыненко, Ю. В. Электромагнитное разделение изотопов и его наследие / Ю. В. Мартыненко // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – С. 1354-1361.

43. Кабанов, И. А. Производство электромагнитным методом разделения высокообогащенных стабильных изотопов, имеющих низкую концентрацию в природной смеси / И. А. Кабанов // Перспективные материалы. – 2011. – № 10. – С. 86-92.

44. Бохан, П. А. Лазерное разделение изотопов в атомных парах / П. А. Бохан, В. В. Бучанов, Д. Э. Закревский, М. А. Казарян, М. М. Калугин, А. М. Прохоров, Н. В. Фатеев. – М.: Физматлит. – 2004. – 152 с.

45. Бохан, П. А. Оптическое и лазерно-химическое разделение изотопов в атомарных парах / П. А. Бохан, В. В. Бучанов, Д. Э. Закревский, М. А. Казарян, А. М. Прохоров, Н. В. Фатеев. – М.: Физматлит. – 2010. – 199 с.

46. Бохан, П. А. Возможности лазерного разделения изотопов в атомарных парах для эффективного разделения изотопов / П. А. Бохан, В. В. Бучанов, Д. Э. Закревский, М. А. Казарян, Н. В. Фатеев // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – №3 (47). – С. 92-105.

47. Scheibner, K. Laser isotope purification of lead for use in semiconductor chip interconnects / K. Scheibner, C. Haynam, E. Worden, B. Esser // 46th Electronic

components and technology conference. Orlando, Florida. May 28-31, 1996. – P. 1074-1077.

48. Долголенко, Д. А. Разделение изотопов в плазме на основе ионного циклотронного резонанса / Д. А. Долголенко, Ю. А. Муромкин // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – С. 369-382.

49. Бабичев, А. П. Получение металлической плазмы для ИЦР разделения изотопов / А. П. Бабичев, Н. М. Горшунов, Д. А. Долголенко, Г. Е. Зотин, А. И. Карчевский, В. С. Лазько, Ю. А. Муромкин, В. Г. Пашковский, А. Т. Пешков // V Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Сборник докладов. М.: ЦНИИАтоминформ, 2002. – С. 124-129.

50. Борисевич, В. Д. Физические основы разделения изотопов в газовой центрифуге / В. Д. Борисевич, В. Д. Борман, Г. А. Сулаберидзе, А. В. Тихомиров, В. И. Токманцев. М.: Издательский дом МЭИ, 2011. – 275 с.

51. Сенников, П. Г. Прямое плазмохимическое получение кристаллических кремния и германия различного изотопного состава из их тетрафторидов / П. Г. Сенников, С. В. Голубев, В. И. Шашкин, Д. А. Пряхин, Н. В. Абросимов // Перспективные материалы. – 2011. – №10. – С. 160-166.

52. Андриенко, О. С. Получение серы из гексафторида серы / О. С. Андриенко, Н. Б. Егоров, Д. В. Акимов, И. И. Жерин, Н. А. Журавлев // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58, №2/2. С. 117-121.

53. Афанасьев, В. Г. Комплексная газотриодная технология получения изотопов селена / В. Г. Афанасьев, В. Я. Истомин, А. Л. Калашников, Е. Н. Малый, Е. П. Мариненко, В. А. Матюха, Ю. С. Мочалов, А. М. Селиховкин, А. А. Смагин, Г. П. Хандорин // IV Всероссийская научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Сборник докладов. М.: ЦНИИАтоминформ, 1999. – С. 59-64.

54. Афанасьев, В. Г. Способ получения изотопов теллура и установка для его осуществления / В. Г. Афанасьев, В. Я. Истомин, А. Л. Калашников, А. И. Колесников, Е. Н. Малый, Ю. С. Мочалов, Л. В. Петрова,

В. С. Подыниногин, А. М. Селиховкин, А. В. Скосарев, А. А. Смагин, М. И. Стерхов // Патент РФ. – 2002. – № 2188698.

55. Ушаков, О. С. Способ получения элементного теллура / О. С. Ушаков, Е. Н. Малый, В. А. Матюха, А. Л. Калашников, А. А. Смагин, В. Я. Истомин, В. Г. Афанасьев // Патент РФ. – 2004. – № 2230025.

56. Способ получения изотопов серы : пат 2124390 РФ / О. С. Ушаков, В. Я. Истомин, В. Г. Афанасьев, Е. Н. Малый; заявитель и правообладатель "СХК". – заявл. 22.07.1997; опубл. 10.01.1999.

57. Ушаков, О. С. Исследование продуктов гидролиза гексафторида теллура / О. С. Ушаков, А. Л. Калашников, В. А. Матюха, А. А. Смагин, Т. В. Ушакова, Р. Д. Козлова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – №6. – С. 25-28.

58. Калитеевский, А. К. Разработка и апробация центробежной технологии получения высокообогащенных ($> 90 \%$) изотопов титана / А. К. Калитеевский, О. Н. Годисов, В. П. Лисейкин, Л. П. Мязин, Ю. Н. Абросимов, Р. Д. Смирнов, П. К. Шепелев, А. Ю. Сафронов // IV Всероссийская научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Сборник докладов. М.: ЦНИИАтоминформ, 1999. – С. 52.

59. Борисюк, Е. З. Разработка и внедрение технологии получения селена-74 из его гексафторида / Калашников А. Л., Коробцев В. П., Мариненко Е. П., Назаренко С. Ю., Ушакова Т. В., Ушаков О. С., Харлашкин С. З. // Сборник докладов 4-ой научно-технической конференции Сибирского химического комбината, 1996. – С. 70-76.

60. Артемьев, К.К. Технология производства и переработки фосфорилфторида - рабочего вещества для центробежного метода разделения изотопов кислорода / К. К. Артемьев, А. А. Артюхов, Р. Я. Закиров, Я. М. Кравец, Е. Г. Лебедева, Т. А. Удалова, В. И. Феденко // Сборник докладов 4-ой научно-технической конференции Сибирского химического комбината, 1996. – С. 63-64.

61. Калашников, А. Л. Взаимодействие гексафторида серы с железом / А. Л. Калашников, В. А. Матюха, О. С. Ушаков // Известия Томского

политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 173-176.

62. Артюхов, А. А. Возможности центробежного процесса разделения изотопов германия и кремния с использованием хлоридов / А. А. Артюхов, А. П. Бабичев, И. С. Гладких, З. Я. Жернова, Я. М. Кравец, А. В. Курочкин, А. А. Мишачев, Г. Э. Попов, А. И. Руднев, А. В. Тихомиров // V Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Сборник докладов. М.: ЦНИИАтоминформ, 2002. – С. 61-65.

63. Способ получения высокообогащенных изотопов ванадия: пат. 2226424 РФ / А. К. Калитеевский, О. Н. Годисов, А. Ю. Сафронов, В. В. Федоров, А. И. Костылев, Ю. Г. Покровский, П. К. Шепелев, Л. П. Мязин ; заявитель и правообладатель ФГОУП "ПО ЭХЗ". – заявл. 30.04.2002; опубл. 10.04.2004.

64. Tcheltsov, A. N. Centrifugal enrichment of selenium isotopes and their application to the development of new technologies and to the experiments on physics of weak interaction / A. N. Tcheltsov, L. Yu. Sosnin // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2004. – V. 521. – P. 156-160.

65. Скорынин, Г. М. Исследование гидролиза диэтилцинка при получении порошка оксида цинка, обедненного по изотопу ^{64}Zn / Г. М. Скорынин, Д. Б. Кононов, О. А. Морозов, Д. В. Тимофеев, Т. И. Гузеева // Цветные металлы. – 2009. – №6. – С. 100-102.

66. Artyukhov, A. A. Centrifugal enrichment of cadmium isotopes as the basis for further experiments on physics of weak interactions / A. A. Artyukhov, A. P. Babichev, I. Yu. Knyasev, Y. M. Kravets, A. V. Kurochkin, G. E. Popov, A. I. Rudnev, A. V. Tikhomirov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1997. – V. 401. – P. 251-288.

67. Короткевич, В. М. Производство изотопной продукции на Сибирском химическом комбинате / В. М. Короткевич // Конверсия в машиностроении. – 2000. – №4. – С. 53-57.

68. Гусев, А. В. Получение высокочистого изотопно-обогащенного германия ^{76}Ge / А. В. Гусев, А. Д. Буланов, С. В. Филимонов, С. М. Зырянов, Д. Г. Арефьев, М. Ф. Чурбанов, И. А. Андрющенко, А. М. Потапов, В. А. Гавва, С. А. Адамчик // Перспективные материалы. – 2011. – №11. – С. 17-20.
69. Буланов, А. Д. Получение высокочистых моноизотопных силанов $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$ / А. Д. Буланов, О. Ю. Трошин, А. П. Котков, Н. Д. Гришнова, А. Ю. Лашков // Перспективные материалы. – 2010. – №8. – С. 101-104.
70. Арефьев, Д. Г. Получение порошка металлического иридия высокой чистоты из тетра(трифторфосфин)гидрид иридия / Д. Г. Арефьев, С. Г. Долгов, В. С. Рысев, С. В. Филимонов // Перспективные материалы. – 2011. – №11. – С. 312-315.
71. Способ получения порошка металлического иридия из тетракис (трифторфосфин)гидрида иридия : пат. 2419517 РФ / В. С. Рысев, С. Г. Долгов, Д. Г. Арефьев ; заявитель и правообладатель ОАО "ПО ЭХЗ". – заявл. 20.07.2009; опубл. 27.05.2011.
72. Баранов, Г. А. Технологический комплекс для лазерного разделения изотопов углерода / Г. А. Баранов, А. В. Астахов, А. К. Зинченко, А. А. Кучинский, Ю. И. Шевченко, Е. Н. Соколов, А. К. Калитиевский, О. Н. Годисов, С. В. Федичев, В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, Е. А. Рябов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV. – №5-6. – С. 89-95.
73. Кашеев, Н. А. Электромагнитное разделение изотопов и изотопный анализ / Н. А. Кашеев, В. А. Дергачев // М.: Энергоатомиздат, 1989. – 168 с.
74. Sosnin, L. J. Investigation of centrifugal enrichment of stable nickel isotopes / L. J. Sosnin, I. A. Suvorov, A. N. Tcheltsov, A. I. Rudnev // Nuclear Instruments and methods in physics research A. – 1993. – V. 334. – P. 41-42.
75. Созин, А. Ю. Идентификация примесей в пентакарбониле железа методом хромато-масс-спектрометрии / А. Ю. Созин, Т. Г. Сорочкина, О. Ю. Чернова, Л. Б. Нуштаева // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20. – №3. – С. 236-241.

76. Арефьев, Д. Г. О применении моногермана для разделения изотопов германия на газовых центрифугах / Д. Г. Арефьев, С. А. Васин, С. Г. Долгов, С. М. Зырянов, В. А. Луцкий, Г. М. Скорынин, М. Г. Тимофеев, Г. А. Шарин, С. В. Филимонов, А. Д. Буланов, М. Ф. Чурбанов // Перспективные материалы. – 2010. – №8. – С. 19-24.

77. Нисельсон, Л. А. Исследование процесса очистки изотопнообогащённого гексафторида вольфрама, выделенного из технологических отходов / Л. А. Нисельсон, А. А. Гасанов, Е. Л. Чувилина, В. И. Выбыванец, А. В. Черенков, А. В. Косухин, Г. С. Шилкин // Перспективные материалы. – 2011. – №10. – С. 303-306.

78. Арефьев, Д. Г. Получение высокообогащенных стабильных изотопов иридия на газовых центрифугах / Д. Г. Арефьев, Е. В. Елисеев, С. М. Зырянов, А. В. Савицкий, Г. М. Скорынин, С. В. Филимонов, Г. А. Шарин, А. И. Костылев, Ю. Г. Покровский, В. В. Федоров, О. Н. Годисов, А. К. Калитеевский, Л. П. Мязин // Перспективные материалы. – 2011. – №10. – С. 21-24.

79. Гусев, А. В. Выращивание монокристаллов стабильных изотопов кремния / А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев // Перспективные материалы. – 2010. – №8. – С. 366-369.

80. Аленков, В. В. Глубокая очистка изотопнообогащенных материалов для выращивания монокристаллов $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ / В. В. Аленков, О. А. Бузанов, А. Е. Досовицкий, В. Н. Корноухов, А. Л. Михлин, П. С. Мосеев, Н. Д. Ханбеков // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – №12. – С. 1324-1328.

81. Суханов, М. В. Теплофизические свойства и кристаллическая структура особо чистого моноизотопного ^{80}Se / М. В. Суханов, А. Д. Плехович, Т. В. Котерева, А. М. Гибин, А. М. Потапов, А. М. Кутын, М. Ф. Чурбанов // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 466. – №3. – С. 302-305.

82. Суханов, М. В. Глубокая очистка моноизотопной серы ^{32}S и ^{34}S / М. В. Суханов, Т. И. Сторожева, И. И. Евдокимов, В. Г. Пименов, А. Ю. Созин, Т. В. Котерева // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 2. – С. 126-131.

83. Созин, А. Ю. Примесный состав высокочистых изотопно-обогащенных моносилана и моногермана / А. Ю. Созин, А. Д. Буланов, М. Ф. Чурбанов, О. Ю. Чернова, Т. Г. Сорочкина, Л. Б. Нуштаева // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 1. – С. 3-10.

84. Годисов, О. Н. Получение изотопно-чистого поликристаллического кремния и исследование его свойств / О. Н. Годисов, А. К. Калитеевский, В. И. Королев, Б. Я. Бер, В. Ю. Давыдов, М. А. Калитеевский, П. С. Копьев // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35. – № 8. – С. 913-915.

85. Сенников, П. Г. Получение слоев изотопно-модифицированного кремния методом стимулированного плазмой осаждения из газовой фазы тетрафторида кремния / П. Г. Сенников, С. В. Голубев, В. И. Шашкин, Д. А. Пряхин, М. Н. Дроздов, Б. А. Андреев, Н.-J. Pohl, О. Н. Годисов // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – № 20. – С. 41-47.

86. Сенников, П. Г. Получение изотопно-обогащенного германия в виде тонких пленок и монокристаллов с использованием плазмохимического восстановления тетрафторидагермания водородом / П. Г. Сенников, Р. А. Корнев, Л. А. Мочалов, А. М. Потапов, С. В. Голубев, Н. В. Абросимов, Д. А. Пряхин, Б. А. Андреев, Л. В. Гавриленко, Ю. Н. Дроздов, М. Н. Дроздов // Перспективные материалы. – 2013. – № 14. – С. 212-219.

87. Mochalov, L. A. Investigation of the process of hydrogen reduction of ^{32}S from $^{32}\text{SF}_6$ via RF capacitive plasma discharge / L. A. Mochalov, R. A. Kornev, M. F. Churbanov, P. G. Sennikov // Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – V. 160. – P. 48-51.

88. Kornev, R. A. Hydrogen reduction of $^{98}\text{MoF}_6$ in RF discharge / R. A. Kornev, P. G. Sennikov, D. A. Konychev, A. M. Potapov, D. Yu. Chuvilin, P. A. Yunin, S. A. Gusev, M. Naumann // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2016. – V. 309. – № 2. – P. 833-840.

89. Гасанов, А. А. Глубокая очистка гексафторида вольфрама различного изотопного состава методом ректификации / А. А. Гасанов, Е. Л. Чувилина,

В. И. Выбыванец, В. В. Косухин, А. В. Косухин, А. В. Черенков, Г. С. Шилкин // Перспективные материалы. – 2013. – № 14. – С. 406-410.

90. Выбыванец, В. И. Разработка основ технологии очистки гексафторида вольфрама различного изотопного состава сорбционным методом / В. И. Выбыванец, В. В. Косухин, А. В. Косухин, А. В. Черенков, Г. С. Шилкин, М. Б. Серёгин, Л. П. Загорец, Ю. В. Теньков, Н. И. Кузьмичёва // Перспективные материалы. – 2013. – № 14. – С. 411-418.

91. Щербань, А. П. Получение высокочистых металлов для производства низкофоновых сцинтилляционных детекторов редких событий / А. П. Щербань // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (19). – 2011. – №6. – С. 3-10.

92. Гусев, А. В. Тигли для выращивания методом Чохральского монокристаллов изотопнообогащенного кремния / А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев, Х. Римап, Н. В. Абросимов // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 12. – С. 1262-1265.

93. Воронков, М. Г. Генезис и эволюция химии органических соединений германия, олова и свинца / М. Г. Воронков, К. А. Абзаева, А. Ю. Федорин // Новосибирск: ГЕО, 2012. – 214 с.

94. Marketing Studies Help Woo Customers // Chem. Eng. News. – 1961. – V. 39 (38). – P. 36.

95. Nalco Gives TEL/TML Process Details // Chem. Eng. News. – 1964. – V. 42 (49). – P. 52-53.

96. Manufacture of tetramethyl lead : pat. 3256161 US / G. B. David.

97. Seyferth, D. The rise and fall of tetraethyllead. 2 / D. Seyferth // Organometallics 2003. – 22 (25). – P. 5154-5178.

98. Leeper, R. W. Organolead Compounds / R. W. Leeper, L. Summers, H. Gilman // Chem. Rev. – 1954. – 54 (1). – P. 101-167.

99. Gilman, H. Reactions of metallic thallium and metallic lead with organic halides / H. Gilman, R. G. Jones // J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – 72. – P. 1760 -1761.

100. Richards, J. R. Isotopic composition of Australian leads I. Preparation of tetramethyl lead samples // *Microchimica Acta*. – 1962. – P. 620-627.
101. Process for the electrolytic production of tetramethyl lead : pat. 3254008 US / Ziegler K.
102. Андрианов, К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили. – М.: Химия, 1973. – 325 с.
103. Frey, F. W. Organometallic compounds in industry / F. W. Frey, H. Shapiro // *Topics in Current Chemistry*. – 1971. – 16/1. – P. 243-297.
104. Process for making tetraethyl lead : pat. 3197491 A US / M. J. Schuler, N. J. Pitman.
105. Fleischer, H. Tetramethyllead (IV) at 150 K / H. Fleischer, S. Parsons, C. R. Pulham // *Acta Cryst.* – 2003. – E59. – m11-m13.
106. Huber, F. Pb Organolead Compounds: Part 1: Tetramethyllead / F. Huber. Berlin: Springer-Verlag, 1987. – 208 p.
107. Photochemical process to eliminate lead in gasoline with a high octane number : pat. 4643810 US / C. Randaccio.
108. Leighton, P. A. The photolysis of lead tetramethyl and lead tetraphenyl / P. A. Leighton, R. A. Mortensen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1936. – 58 (3). – P. 448-454.
109. Clouston, J. G. Flash photolysis of lead tetramethyl / J. G. Clouston, C. L. Cook // *Trans. Faraday Soc.* – 1958. – 54 – P. 1001-1007.
110. Method for the preparation of finely divided metal particles : pat. 4 844 736 US / N. Shimo, K. Yoshihara, K. Nakashima.
111. Simons, J. H. The thermal decomposition of tetramethyllead / J. H. Simons, R. W. McNamee, C. Hurd // *J. Phys. Chem.* – 1932. – 36 (3). – P. 939-948.
112. Зорин, Д. А. Термодинамическое обоснование возможности получения металлов из металлоорганических соединений / Д. А. Зорин, Ю. Н. Фещенко, Ю. Н. Циновой, Е. Н. Каратаев // *Получение и Анализ чистых веществ*. – 1983. – С. 3-6.
113. Несмеянов, А. Н. Методы элементоорганической химии / А. Н. Несмеянов, К. А. Кошечков. – М.: Наука, 1968. – 704 с.

114. Ипатьев, В. Н. Вытеснение металлов водородом под давлением из металло-органических соединений / В. Н. Ипатьев, Г. А. Разуваев, И. Ф. Богданов // Доклады Академии наук СССР. Сер. хим. – 1929. – С. 155-156.
115. Александров, Ю. А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений / Ю. А. Александров. – М: Наука, 1978. – 278 с.
116. Брилкина, Т. Г. Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями / Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов. – М.: Наука, 1966. – 266 с.
117. Hoare, D. E. The oxidation of tetramethyl lead and related reactions / D. E. Hoare, A. D. Walsh // Symposium (International) on Combustion. – 1971. – V. 13. – № 1. – P. 461-469.
118. Homer, J. B. Shock-tube studies on the decomposition of tetramethyl-lead and the formation of lead oxide particles / J. B. Homer, I. R. Hurle // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1972. – V. 327. – P. 61-79.
119. Тарунин, Б. И. Влияние среды на кинетику взаимодействия тетраметилсвинца с озоном / Б. И. Тарунин, Ю. А. Александров, Н. В. Бакланов, В. Н. Переплетчикова, А. А. Петрова // Химия элементоорганических соединений: межвузовский сборник. Горьковский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (ГГУ). – Горький: Изд-во ГГУ, 1978. – № 6. – С. 48-50.
120. Разумовский, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетики и механизм) / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
121. Van der Kerk G.J.M. New developments in organolead chemistry / G.J.M. Van der Kerk // Ind. Eng. Chem. – 1966. – 58(10). – P. 29-35.
122. Robinson, J. D. Organolead compounds: dissertation / J. D. Robinson. – Iowa State College, 1929. – 1-114 p.
123. Calingaert, G. The preparation of alkyllead salts / G. Calingaert, F. J. Dykstra, H. Shapiro // J. Am. Chem. Soc. – 1945. – V. 67. – P. 190-192.
124. Clark, R. J. H. Vibrational spectra and structures of organolead compounds / R. J. H. Clark, A. G. Davies, R. J. Puddephatt // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90 (25). – P. 6923-6927.

125. Producing alkyllead halide : pat. 3439012 US / J. B. Honeycutt, B. Rouge.
126. Haupt V. H. J. Zersetzungsreaktionen von dimethylbleidichlorid in Lösungen mit und ohne Fremdsalzzusatz / V. H. J. Haupt, F. Huber, J. Gmehling // Z. anorg. allg. Chem. – 1972. – V. 390. – P. 31-40.
127. Calingaert, G. The decomposition of alkyllead compounds / G. Calingaert, H. Shapiro, F. J. Dykstra, L. Hess // J. Am. Chem. Soc. – 1948 – V. 70. – № 11. – P. 3902-3906.
128. Calingaert, G. The organic compounds of lead / G. Calingaert // Chem. Rev. – 1925. – V. 2 (1). – P. 43-83.
129. Полянский, Н. Г. Свинец / Н. Г. Полянский. – М.: Наука, 1986. – 357 с.
130. Гельман, Н. Э. Методы количественного органического элементного микроанализа / Н. Э. Гельман, Е. А. Терентьев, Т. М. Шанина. – 1987. – М.: Химия. – 159 с.
131. Байерман, К. Определение следовых количеств органических веществ / К. Байерман – М.: Мир, 1987. – 462 с.
132. Губен, И. Методы органической химии. Том 2: методы анализа / И. Губен. – М.: Химия, 1967. – 1032 с.
133. Мазор, Л. Методы органического анализа М.: Мир, 1986. – 584 с.
134. Марченко, З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимых областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: Бином, 2007. – 712 с.
135. Singh, K. A review of reagents for spectrophotometric determination of Lead(II) / K. Singh, R. S Chauhan, A. K.Goswami // Main Group Metal Chemistry. – 2005. – V. 28. – № 3. – P. 119-148.
136. De Jonghe, W. R. A. Determination of trialkyllead compounds in water by extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry / W. R. A. De Jonghe, W. E. Van Mol, F. C. Adams // Anal. Chem. – 1983. – V. 55. – P. 1050-1054.
137. Cholak, J. Analytical methods for determination of lead / J. Cholak // Archives of environmental health: An international journal. – V. 8. – № 2. – P. 222-231.

138. Bond, A. M. Direct determination of tetraethyllead and tetramethyllead in gasoline by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection at mercury electrodes / A. M. Bond, N. M. McLachlan // *Anal. Chem.* – 1986. – V. 58. – P. 756-758.
139. Belikov, V. A. Chromatography of organic derivatives of Group IVB elements / V. A. Belikov, V. D. Shatz, E. Lukevics // *Applied Organometallic Chemistry.* – 1990. – V. 4. – № 2. – P. 77-89.
140. Bettmer, J. Transversely Heated graphite atomizer-atomic absorption spectrometry (THGA AAS) in combination with flow injection analysis system-hydride generation (FIAS HG) as a reliable screening method for organolead compounds / J. Bettmer, K. Cammann // *Applied organometallic chemistry.* – 1994. – V. 8. – P. 615-620.
141. De Jonghe, W. Gas chromatography with flame ionization detection for the speciation of trialkyl lead halides // W. De Jonghe, F. Adams // *Fresenius Z. Anal. Chem.* – 1983. – V. 314. – P. 552-554.
142. Forsyth, D. S. The determination of tetra-alkyllead and ionic alkyllead compounds in seafood / D. S. Forsyth, J. R. lyengar // *Applied organometallic chemistry.* – 1989. – V. 3. – P. 211-218.
143. De Jonche, W. R. A. Measurements of organic lead in air / W. R. A. De Jonche, F. C. Adams // *Talanta.* – 1982. – V. 29. – P. 1057-1067.
144. Trace lead analysis method : pat. 3955927 US / C. A. Zelaskowski US PATENT. 1976.
145. Schmidt, U. Spektralphotometrische bestimmung von blei(II)-, sowie Dialkylblei- und trialkylbleiverbindungen in geringen konzentrationen / U. Schmidt, F. Huber // *Analytica Chimica Acta.* – 1978. – 98 (1). – P. 147-149.
146. Henderson, S. R. Rapid Spectrophotometric determination of triethyllead, diethyllead and inorganic lead ions, and application to the determination of tetraorganolead compounds / S. R. Henderson, L. J. Snyder // *Analytical chemistry.* – 1961. – 33(9). – P. 1172-1175.

147. Irving, H. Studies with Dithizone. Part VIII. Reaction with organometallic compounds / H. Irving, J. J. Cox // J. Chem. Soc. – 1961. – P. 1470-1479.
148. Иванчев, Г. Дитизон и его применение / Г. Иванчев. Москва: Изд-во иностранной литературы, 1961. – 450 с.
149. Малахова, Н. М. Изучение некоторых пиридил- и тиазолилазосоединений как аналитических реагентов на свинец / Н. М. Малахова, Н. Л. Оленович, Н. И. Котельная // Журнал аналитической химии. – 1980. – Т. 35. – № 3. – С. 475-480.
150. Dagnall, R. M. Determination of lead with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol-I. Spectrophotometry and solvent extraction / R. M. Dagnall. T. S. West. P. Young // Talanta. – 1965. – V. 12. – № 6. – P. 583-588.
151. Баймаков, Ю. В. Электролиз в гидрометаллургии / Ю. В. Баймаков, А. И. Журин. – М.: Metallurgia, 1977. – 336 с.
152. Алкацев, М. И. Процессы цементации в цветной металлургии / М. И. Алкацев – М.: Metallurgia, 1981. – 116 с.
153. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
154. Смирнов, М. П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов / М. П. Смирнов. – М.: Metallurgia, 1977. – 280 с.
155. Козин, Л. Ф. Физико-химия и металлургия высокочистого свинца / Л. Ф. Козин, А. Г. Морачевский. – М.: Metallurgia, 1991. – 224 с.
156. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учебное пособие / Е. В. Сальникова, Е. А. Кудрявцева. – Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2012. – 220 с.
157. Хаин, В. С. Борогидриды металлов. Том I. Борогидриды щелочных металлов и тетраалкиламмония / В. С. Хаин, Н. Н. Мальцева, А. А. Волков. – Ухта: УГТУ, 2001. – 223 с.
158. Schaeffer, G. W Aqueous sodium borohydride, chemistry lead, barium, mercury, cadmium, and zinc / G. W. Schaeffer, M. C. Waller, L. F. Hohnstedt // Anal. Chem. – 1961. – V. 33. – № 12. – P. 1719-1722.

159. Jackwerth, E. Anreicherung von spuren Ag, Au, Bi, Cu und Pd aus feinblei durch reduktives anfiillen der matrix mit natriumborant / E. Jackwerth, R. Höhn, K. Musaick // Fresenius Z. Anal. Chem. – 1979. – V. 299. – P. 362-367.
160. Гараев, А. М Восстановление сернокислого свинца в водной среде / А. М. Гараев, Р. Я. Гулиев // Наука вчера, сегодня, завтра: сб. ст. по матер. XVI-XVII междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: СибАК. – 2014. – № 9-10(16). – С. 11-15.
161. Иванов, И. И. Кинетика восстановления водородом свинца из его оксидов ромбической и тетрагональной модификации / И. И. Иванов, В. М. Шелеметьев, В. В. Ульянов, Ю. А. Тепляков // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 3. – С. 305-309.
162. Culver, R. V. The kinetics of the reduction of lead monoxide by hydrogen / R. V. Culver, I. G. Matthew, E. C. R. Spooner // Australian journal of chemistry. – 1962. – V. 15. – № 1. – P. 40-55.
163. Ламбиев, Д. К. Термокинетические исследования восстановления PbO_2 , Pb_3O_4 , PbO водородом и окисью углерода / Д. К. Ламбиев, М. С. Курчатов // Кинетика и катализ. – 1967. – Т. 8. – № 2. – С. 288-291.
164. Ricapito, I. Preliminary studies on PbO reduction in liquid $Pb-Bi$ eutectic by flowing hydrogen / I. Ricapito, C. Fazio, G. Benamati // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – V. 301. – P. 60-63.
165. Ivanov, I. I. Studies on nickel effect on kinetics of lead reduction from its oxide by hydrogen / I. I. Ivanov, V. M. Shelemetyev, V. V. Ulyanov, A. N. Storozhenko, D. A. Skobeyev // Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences. – 2016. – V. 7. – № 1. – P. 1700-1709.
166. Чижилов, Д. М. О влиянии кристаллической структуры вещества на кинетику восстановления / Д. М. Чижилов, Ю. В. Цветков, Л. Г. Березкина // Кинетика и катализ. – 1961. – Т. 2. – № 1. – С. 50-54.
167. Чижилов, Д. М. Металлургия свинца / Д. М. Чижилов. – М.: ГНТИЛЧЦМ, 1944. – 398 с.

168. Кусаев, Ю. И. Восстановление окислов свинца и цинка водородом, окисью углерода и их смесями / Ю. И. Кусаев, Д. М. Чижилов, Ю. В. Цветков // Цветные металлы. – 1968. – № 9. – С. 49-51.
169. Hussain, M. M. Kinetics of reduction of lead minerals and commercial lead bearing materials by CO/CO₂ gas mixtures / M. M. Hussain, D. R. Morris // The journal of the minerals. – 1985. – V. 37. – P. 57-61.
170. Hussain, M. M. Reduction of lead minerals by CO/CO₂ gas mixtures: application of the grain model / M. M. Hussain, D. R. Morris // Metallurgical Transactions B. – 1986. – V. 17. – № 3. – P. 575-586.
171. Елютин, В. П. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, С. Б. Шебалов. М.: Металлургия, 1976. – 360 с.
172. Морачевский, А. Г. Восстановление оксидов свинца (II) и (IV) углеродом в твердой фазе / А. Г. Морачевский, З. И. Вайсгант, О. А. Калько // Ж. прикл. химии. – 1995. – Т. 68. – № 11. – С. 1899-1903.
173. Морачевский, А. Г. Отработанные свинцовые аккумуляторы – важнейший источник вторичного свинца / А. Г. Морачевский // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2014. – № 4(207) – С. 127-137.
174. Юзевич, В. Н. Особенности температурных зависимостей энергетических параметров межфазного взаимодействия в системах кристаллический кварц – Pb и (NaCl, KCl)–Pb / В. Н. Юзевич, Б. П. Коман // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – №. 3. – С. 583-588.
175. Дышева, А. Х. Влияние фазового перехода монокристалла кварца на краевой угол смачивания свинцом / А. Х. Дышева, А. М. Кармоков // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – №. 21. – С. 1-8.
176. Вигдорович, В. Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией / В. Н. Вигдорович. М.: Металлургия, 1969. – 296 с.
177. Дышева, А. Х. Исследование межфазного взаимодействия жидкого свинца с щелочно-галогенидными кристаллами / А. Х. Дышева, А. М. Кармоков,

О. А. Молоканов, Б. Н. Нагоев // Конденсированные среды и межфазные границы. – Т. 14. – № 1. – С. 29-32.

178. Бойко, Р. С. Глубокая очистка археологического свинца / Р. С. Бойко, В. Д. Вирич, Ф. А. Даневич, Т. И. Довбуш, Г. П. Ковтун, С. С. Нагорный, S. Nisi, А. И. Самчук, Д. А. Солопихин, А. П. Щербань // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 722-726.

179. Ковтун, Г. П. Производство и свойства низкофоновых сцинтилляторов вольфраматов кадмия и свинца для поиска двойного бета-распада / Г. П. Ковтун, Р. С. Бойко, Ф. А. Даневич, Б. Н. Кропивянский, В. М. Мокина, Т. С. Потина, Д. А. Солопихин, И. А. Тупицына, А. П. Щербань, В. Н. Шлегель // Ядерна фізика та енергетика. – 2014. – Т. 15. – № 1. – С. 92-100.

180. Hughes, R. C. Preparation of high purity lead / R. C. Hughes // Journal of the electrochemical society. – 1954. – V. 101. – №. 6. – P. 267-270.

181. Щербань, А. П. Получение высокочистых гранулированных металлов: кадмия, цинка, свинца / А. П. Щербань, Г. П. Ковтун, Ю. В. Горбенко, Д. А. Солопихин, В. Д. Вирич, Л. А. Пироженко // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2017. – № 1-2. – С. 55-60.

182. Есютин, В. С. Вакуум-дистилляционная очистка свинца от примесей в аппарате непрерывного действия / В. С. Есютин, Д. Н. Нургалиев // Цветные металлы. – 1975. – № 12. – С. 28-30.

183. Способ пирометаллургического рафинирования свинца : пат. 299559 СССР : МПК: C22B 13/06 / В. С. Есютин, В. В. Соколовский, С. Ю. Сенюта, А. Г. Гайворонский, В. Г. Плохов, В. П. Владимиров, Р. Ж. Хобдабергенов, А. Г. Бедиков, Д. Нургалиев ; заявитель и правообладатель Институт металлургии и обогащения АН Казахской ССР.

184. Yaws, C. L. Handbook of vapor pressure. V. 4. Inorganic compounds and elements / C. L. Yaws. – Houston: Gulf Publishing Company, 1995. – 374 p.

185. Costa, J. C.S. On the deposition of lead-halide perovskite precursors by physical vapor method / J. C. S. Costa, J. Azevedo, L. M. N. B. F. Santos, A. Mendes // J. Phys. Chem. C. – 2017. – V. 121. – № 4. – P. 2080-2087.

186. Eastman, E. D. The vapor pressure of lead chloride / E. D. Eastman, L. H. Duschak // U. S. Bureau of mines notes.– 1919. – P. 823-824.
187. Duncan, J. F. The vapour pressures of lead iodide and neodymium tricyclopentadienide / J. F. Duncan, F. G. Thomas // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 360-364.
188. Popović, A. Mass spectrometric investigation of the evaporation properties of lead oxide / A. Popović, A. Lesar, M. Guček, L. Bencze // Rapid communications in mass spectrometry. – 1997. – V. 11. – P. 459-468.
189. Приседский, В. В. Определению термодинамической активности оксида свинца в свинецсодержащих оксидных фазах / В. В. Приседский, Е. И. Волкова, И. В. Мнускина, В. М. Виноградов // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія:Хімія і хімічна технологія. –2007. – № 119. – С. 54-61.
190. Hyde, J. L. On the melting point, oxidation, and vapor pressure of lead bromide / J. L. Hyde // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – № 4. – P. 1860-1861.
191. Van Kloostear, H. S. The binary system lead iodide-potassium iodide / H. S. Van Kloostear, E. I. Stearns// J. Am. Chem. Soc. – 1933. – V. 55. – № 10. – P. 4121-4123.
192. ГОСТ 3778-77 Свинец. Технические условия : введ. 01.01.79– М: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 8 с.
193. ГОСТ 22861-93 Свинец высокой чистоты. Технические условия : введ. 01.01.97– М: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 27 с.
194. ГОСТ 22518.1-77 Свинец высокой чистоты. Химико-спектральный метод определения примесей : введ. 01.01.78– М: Государственный комитет СССР по стандартам, 1996. – 14 с.
195. ГОСТ 22518.2-77 Свинец высокой чистоты. Спектральный метод определения натрия, кальция, магния, алюминия, железа и таллия : введ. 01.01.78– М: Государственный комитет СССР по стандартам, 1997. – 22 с.
196. ГОСТ 26880.1-86 Свинец. Атомно-абсорбционный метод анализа : введ. 01.01.87– М: Министерство цветной металлургии СССР, 1986. – 12 с.

197. ГОСТ 20580.0-80 Свинец. Общие требования к методам химического анализа : введ. 01.12.80. – М: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984. – 1-5 с.
198. ГОСТ Р 55845-2013 Реактивы и особо чистые вещества. Определение примесей химических элементов атомно-эмиссионной спектроскометрией с индуктивно связанной плазмой ; введ. 01.01.2015. – М: Стандартинформ, 2014. – 20 с.
199. Schmitt, T. J. Analysis of pure lead and lead alloys for the automotive lead/acid battery industry by inductively coupled argon plasma emission spectroscopy / T. J. Schmitt, J. P. Walters, D. A. Wynn // *Applied spectroscopy*. – 1989. – V. 43. – № 4. – P. 687-696.
200. Park, C. J. Determination of Bi impurity in lead stock standard solutions by hydride-generation inductively coupled plasma mass spectrometry / C. J. Park // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2004. – V. 25. – № 2. – P. 233-236.
201. Karandashev, V. K. Analysis of High-Purity Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Review) / V. K. Karandashev, K. V. Zhernokleeva, V. B. Baranovskaya, Yu. A. Karpov // *Inorganic Materials*. – 2013. – V. 49. – № 14. – P. 1249-1263.
202. Катюхин, В. Е. Амальгамно-полярографическое определение цинка, кадмия и индия в свинце с электролитическим отделением свинца / В. Е. Катюхин, А. А. Каплин, А. Г. Стромберг // *Известия ТПУ*. – 1975. – Т. 197. – С. 54-56.
203. Индык, Д. В. Получение металлического свинца из тетраметилсвинца / 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. – №8. – С. 199-202.
204. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652.

205. Lee, C. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, Y. Wang, R. G. Parr // *Phys. Rev.* – 1988. – 37. – P. 785-789.
206. Curtiss, L. A. Assessment of gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation / L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople // *J. Chem. Phys.* – 1997. – 106 (3). – P. 1063-1080.
207. Cao, X. Y. Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets / X. Y. Cao, M. Dolg // *J. Mol. Struct.* – 2002. – V. 581. – P. 139-147.
208. Velde, G. TE Chemistry with ADF. J. COMPUT. CHEM / G. TE Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. Gisbergen, C. F. Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler // *J. of Comp. Chem.* – 2001. – V. 22. – P. 931-967.
209. NIST Chemical Database. Standard Reference Database 17, Version 7.0 [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry>
210. Bamford, C. H. Comprehensive chemical kinetics / C. H. Bamford, C. F. H. Tipper. – Elsevier, 1972. – V. 12. – P. 135-177.
211. Несмеянов, А. Н. Давление пара химических элементов / А. Н. Несмеянов. – М.: Изд. Академии наук СССР, 1961. – 396 с.
212. China bromine price [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.sunsirs.com/uk/prodetail-643.html>
213. Iodine prices continue recovery on strength on X-Ray contrast media market [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://www.icis.com/resources/news/2004/05/24/583192/iodine-prices-continue-recovery-on-strength-on-x-ray-contrast-media-market/>
214. ГОСТ 4109-79 Реактивы. Бром. Технические условия ; введ. 1.07.80. – М.: Издательство стандартов, 1980. – 11 с.
215. Hildenbrand, D. L. Bromine: the heat capacity and thermodynamic properties from 15 to 300°K / D. L. Hildenbrand, W. R. Kramer, R. A. Mcdonaladn, D. R. Stull // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – P. 4129-4132.

216. Spitier, E. Y. Isotopic mass spectrometry of the elements / E. Y. Spitier, Y. R. Sites // OAK Ridge National Laboratory. – 1963. – 87 p.
217. Магомедов, Ш. А. Некоторые вопросы методики термоэмиссионного изотопного анализа микрограммовых количеств свинца / Ш. А. Магомедов, Ш. М. Шукалаев, А. А. Гусейнов // Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы. Естественные науки. – 1977. – № 3. – С. 52-54.
218. Grlfflng, M. E. Determination of trace amounts of lead in gasolines and naphthas / M. E. Grlfflng, A. Rozek, J. Snyder, S. R. Henderson // Anal. Chem. – 1957. – V. 29. – № 2. – P. 190-195.
219. Grüttner, G. Einfache bleitetraalkyle und ihre halogen-substitutionsprodukte. II. Mitteilung iiber organische bleiverbindungen / G. Grüttner, E. Krause // Berichte der Deutschen chemischen gesellschaft. – 1916. – V. 49. – № 1. – P. 1415-1428.
220. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 153 с.
221. Миллер, А. Д. К вопросу об определении микроколичеств меди, свинца и цинка в природных водах и вытяжках из почв / А. Д. Миллер, Р. И. Либина // Журнал аналитической химии. – 1958. – Т. 13. – № 6. – С. 664 – 667.
222. Смагунова, А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2012. – 347 с.
223. Метрологические основы аналитической химии [Электронный ресурс] / А. В. Гармаш, Н. М. Сорокина. – 2006. Режим доступа : <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/garmasch.pdf>
224. Buckles, R. E. Solutions of halogens in highly acidic, polar solvents / R. E. Buckles, J. F. Mills // J. Am. Soc. – 1953. – 75 (3). – P. 552-555.
225. Колпакова, Н. А. Сборник задач по химической кинетике / Н. А. Колпакова, С. В. Романенко, В. А. Колпаков. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2009. – 280 с.

226. Макурин, Ю. Н. Кинетика сложных реакций / Ю. Н. Макурин, Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. – 42 с.
227. Дьяченко, А. Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов / А. Н. Дьяченко, В. В. Шагалов. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2014. – 95 с.
228. Справочник химика, том 2 / ред. Никольский Б. П. М– Л.: Химия, 1963. – 193 с.
229. Lowe, N Advances in isotope methods for the analysis of trace elements in man / N. Lowe, M. Jackson. – NY: CRC Press, 2001. – 215 p.
230. Способ получения металлического свинца : пат. 2415185 Российская Федерация : МПК C22B 13/00 / О. С. Андриенко, В. Г. Афанасьев, Н. Б. Егоров, И. И. Жерин, Д. В. Индык, М. А. Казарян, О. Х. Полещук, В. Г. Соковилов; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».