

УДК 544.421.032.4+544.361.5-143:543.554

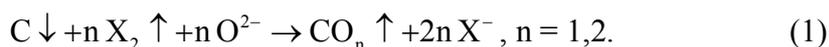
**ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА ЭВТЕКТИКИ KBr-LiBr (0.4:0.6)****В. Л. Чергинец\*, Т. П. Реброва\*, В. А. Науменко\*, Т. В. Пономаренко\***

В интервале температур 943-1023 К проведено исследование процесса очистки от кислородсодержащих примесей расплава эвтектической смеси KBr-LiBr методом карбогалогенирования путем пропускания паров брома через расплав со взвесью графита. Скорость процесса определяли по изменению концентрации оксид-ионов потенциометрическим методом с использованием кислородного электрода Pt(O<sub>2</sub>)ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Реакция характеризуется II кинетическим порядком по отношению к оксид-ионам. Значения констант скорости процесса (кг·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>) равны: 2379±150 при 943 К, 2619±150 при 973 К, 2934±160 при 1000 К и 3314±250 при 1023 К. Предел очистки расплава слабо зависит от температуры и составляет (1.4÷1.8)·10<sup>-5</sup> моль·кг<sup>-1</sup> в расчете на O<sup>2-</sup>. Температурная зависимость константы скорости процесса карбогалогенирования описывается уравнением:  $\ln k = 12.02(\pm 1) - 4011(\pm 900) \cdot T^{-1}$ , на основании чего значение энергии активации может быть оценено как 33.3±7.5 кДж·моль<sup>-1</sup>. Значительное снижение энергии активации по сравнению с соответствующим значением для процесса карбогалогенирования хлоридных расплавов (~170 кДж·моль<sup>-1</sup>) объясняется меньшей прочностью связи Br-Br в Br<sub>2</sub> по сравнению с таковой для C-Cl в CCl<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** расплавы, карбогалогенирование, бромид калия, бромид лития, потенциометрия, константа скорости, оксид-ионы.

**Введение**

Вопросы глубокой очистки смешанных галогенидных расплавов с различным катионным составом от кислородсодержащих примесей в настоящее время приобрели особую актуальность в связи с их использованием для выращивания новых перспективных сцинтилляционных материалов для регистрации  $\gamma$ -излучения (K<sub>2</sub>LaCl<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> [1], CsBa<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> [2]) и медленных нейтронов (Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup> [3], Cs<sub>2</sub>LiYBr<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup> [4]). Для обработки расплавов *in situ* наиболее часто используют методы осадительного раскисления (связывание оксид-ионов катионными кислотами или металлами-геттерами с выделением осадка оксида) и карбогалогенирования (действие окислительно-восстановительной пары «углерод+галоген» с удалением примесей в газовую фазу в виде CO или CO<sub>2</sub>):



Метод осадительного раскисления может быть использован для очистки ограниченного круга слабокислотных расплавов, содержащих катионы Cs<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup> [5,6], поскольку наличие в расплаве ионов Li<sup>+</sup> или многозарядных катионов приводит к значительному возрастанию его кислотности и, следовательно, увеличению растворимости образующегося при очистке оксида, что существенно снижает ее эффективность. Поэтому для расплавов, обладающих значительными кислотными свойствами, обработка в реактивной газовой среде остается единственно возможным способом глубокой очистки от кислородсодержащих примесей. К сожалению, до последнего времени в литературе практически отсутствовали данные, на основании которых можно оценить оптимальную температуру и длительность обработки расплава этим методом, а также порог снижения концентрации кислородсодержащих примесей. В ряде недавних работ нами были установлены кинетические закономерности очистки хлоридных расплавов с различными кислотными свойствами продуктами пиролиза тетрахлорметана в аргоне [7,8].

Целью настоящей работы является исследование закономерностей протекания процесса карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KBr-LiBr (0.4:0.6) в интервале температур 943-1023 К.

\* Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр. Ленина 60, Харьков, 61001

## Экспериментальная часть

### 1. Подготовка реагентов

Бромид лития получали растворением карбоната лития «ос.ч 19-2» в бромистоводородной кислоте «ос.ч». Полученный раствор упаривали до начала кристаллизации и охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы сушили в вакууме 5-10 Па, постепенно поднимая температуру до 723 К, и при этой температуре выдерживали до постоянной массы.

Гидроксид калия «х.ч» плавил в токе аргона и выдерживали в течение 1 часа при 873 К для удаления влаги, после чего плав охлаждали и измельчали.

Аргон газообразный высокой чистоты перед подачей в ячейку сушили, пропуская через колонку с  $P_2O_5$ . Концентрация кислорода в аргоне составляла  $2 \cdot 10^{-3}$  об. %.

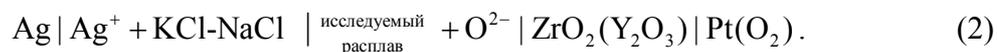
В качестве источника углерода использовали измельченный спектрально чистый графит, который добавляли в раствор после проведения градуировки непосредственно перед подачей паров брома.

Бромид калия «х.ч.» и бром «ч» использовали без дополнительной очистки.

Эвтектическую смесь KBr-LiBr готовили смешиванием безводных бромидов, взятых в массовом соотношении: 52 части LiBr к 48 частям KBr.

### 2. Методика проведения измерений

Измерения проводили потенциометрическим методом. В работе использовали электрохимическую цепь с индикаторным мембранным кислородным электродом  $Pt(O_2) | ZrO_2(Y_2O_3)$ :



Для исследования 50 г смеси солей плавил в алундовом тигле. После достижения необходимой температуры в расплав в течение 10 мин добавляли 2-3 порции бромида аммония «х.ч» (на кончике шпателя) для удаления кислородсодержащих примесей перед градуировкой по схеме:



Ввиду сильных кислотных свойств расплавов на основе солей лития эффективность такой доочистки была невысокой.

Затем цепь (2) градуировали добавками гидроксида калия, считая, что 2 моль КОН эквивалентны 1 моль  $O^{2-}$ , поскольку процесс диссоциации КОН в галогенидных расплавах количественно протекает по схеме:



По результатам градуировки строили зависимость ЭДС от  $pO$  ( $pO = -\lg m_{O^{2-}}$ , где  $m_{O^{2-}}$  – равновесная моляльность оксид-ионов в исследуемом расплаве). После окончания градуировки равновесную моляльность оксид-ионов снижали до  $pO \sim 2$ , добавляя в расплав небольшие количества  $NH_4Br$ .

Для исследования кинетики процесса очистки в расплав вносили добавку графита (~1 г) и подавали аргон, насыщенный парами  $Br_2$  при 273 К (давление насыщенного пара брома при этой температуре составляет ~8600 Па), скорость пропускания составляла  $75 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ , что обеспечивало постоянную концентрацию  $Br_2$  в атмосфере над расплавом. Измерения ЭДС в течение первых 5 минут проводили через каждые 30 с, а затем с интервалом 1, 2 и 5 мин до выхода значений ЭДС цепи (2) на плато.

## Обсуждение результатов

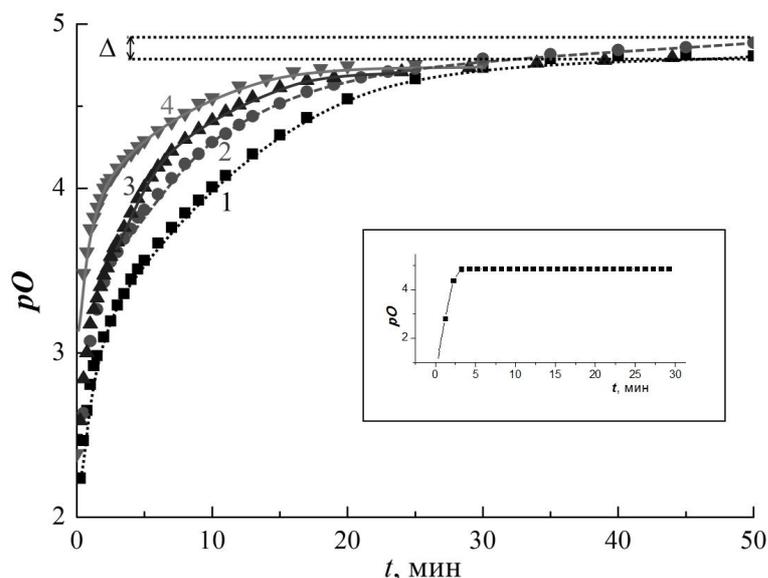
Процесс карбогалогенирования состоит из нескольких стадий: растворение брома в расплаве, взаимодействие брома с оксид-ионами и углеродом (собственно реакция карбогалогенирования), удаление газообразных продуктов взаимодействия из расплава. Скорость химической реакции в расплаве может быть описана следующим уравнением:

$$w = k \cdot m_{Br_2}^{n_{Br}} \cdot m_{O^{2-}}^{n_O} , \quad (1)$$

(где  $w$  - скорость реакции,  $k$  – константа скорости,  $m_{Br_2}$  и  $m_{O^{2-}}$  - моляльности брома и оксид-ионов в расплаве,  $n_{Br}$  и  $n_O$  - соответствующие порядки реакции), из которого следует, что по мере снижения концентрации оксид-ионов скорость очистки расплава уменьшается.

Кроме того, поскольку реакция проводится в тигле из алунда ( $Al_2O_3$ ), а газ-носитель (аргон) содержит следы воды и кислорода, на процесс очистки накладываются процессы загрязнения расплава кислородсодержащими примесями. Загрязнение расплава протекает с постоянной скоростью, поскольку концентрации кислородсодержащих примесей в газе и площадь контакта расплава с поверхностью оксидной керамики в процессе карбогалогенирования не изменяются.

При проведении процесса карбогалогенирования через некоторое время снижение концентрации оксид-ионов в расплаве прекращается вследствие того, что скорости очистки и загрязнения становятся одинаковыми. В случае, если процесс очистки характеризуется уравнением I порядка, форма экспериментальной кривой зависимости  $pO$  от времени должна иметь такой вид, как на врезке рис. 1.



**Рисунок 1.** Зависимости  $pO$  от времени в процессе карбогалогенирования расплава смеси  $KBr-LiBr$  при температурах 943 (1), 973 (2), 1000 (3) и 1023 К (4). Символом  $\Delta$  обозначен интервал  $pO$  выхода зависимостей на плато ( $pO=4.75\div 4.85$ ). На врезке – форма зависимости в случае протекания процесса очистки по уравнению I порядка.

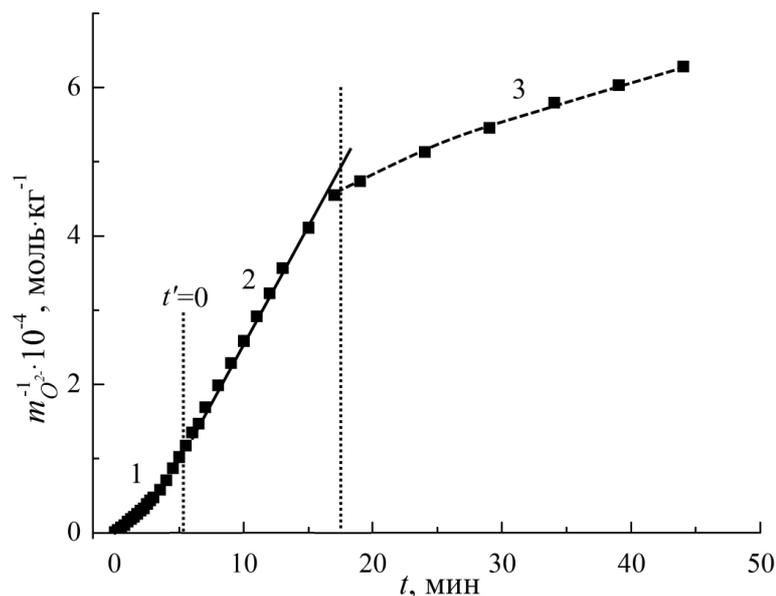
Экспериментальные зависимости  $pO$  от времени в процессе карбогалогенирования расплава  $KBr-LiBr$  при различных температурах приведены на рис. 1. Из этих данных видно, что при повышении температуры в интервале времен 0-20 мин возрастание  $pO$  становится более резким вследствие увеличения скорости реакции с температурой. Положение плато в интервале температур 943-1023 К практически не изменяется, и это свидетельствует о том, что при повышении температуры скорость загрязнения расплава изменяется незначительно.

Сравнивая форму полученных зависимостей с зависимостью на врезке рис. 1, можно сказать, что процесс очистки не протекает в соответствии с кинетическим уравнением I порядка, для которого зависимость логарифма концентрации от времени представляет собой прямую линию.

Более информативными оказались зависимости обратной концентрации оксид-ионов от времени ( $m_{O^{2-}}^{-1} = f(t)$ ), используемые для определения порядка реакций графическим методом (рис. 2). Линейность такой зависимости указывает на то, что процесс протекает по уравнению II порядка.

Полученную зависимость можно разбить на 3 участка. В интервале 0-5 мин зависимость является нелинейной. Это указывает на протекание процесса I порядка. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что на этом участке скорость суммарного процесса определяется ско-

ростью процесса растворения брома в расплаве. Концентрация оксид-ионов в расплаве достаточно велика ( $\sim 10^{-2}$  моль·кг<sup>-1</sup>), и растворяющийся в расплаве бром сразу же расходуется на реакцию карбогалогенирования.



**Рисунок 2.** Зависимость  $m_{O_2}^{-1} = f(t)$  для процесса карбогалогенирования расплава KBr-LiBr при 973 К. Участки: 1 – лимитирующая стадия – растворение брома в расплаве, 2 – лимитирующая стадия – химическая реакция, 3 – скорости очистки и загрязнения расплава выравниваются.

Второй участок (5-17 мин) является линейным в координатах  $m_{O_2}^{-1} = f(t)$ . Это указывает на то, что на данном участке процесс карбогалогенирования протекает в соответствии с кинетическим уравнением II порядка. Концентрация оксид-ионов составляет  $\sim 10^{-4}$  моль·кг<sup>-1</sup>, то есть, примерно в 100 раз ниже начальной, за счет этого скорость химической реакции уменьшается в 10000 раз (II порядок по оксид-ионам). Концентрация брома в расплаве практически соответствует его растворимости при парциальном давлении 8600 Па и может считаться постоянной, поскольку его расход на реакцию с оксид-ионами незначителен. То же самое можно сказать и о другом участнике реакции – графите. На втором участке его расход, как и расход брома, становится незначительным.

Угловым коэффициентом зависимости  $m_{O_2}^{-1} = f(t)$  на этом участке равен константе скорости химической реакции.

На третьем участке скорость процесса карбогалогенирования становится сравнимой, и, в конце концов, равной скорости загрязнения расплава кислородсодержащими примесями, а соответствующая зависимость  $pO = f(t)$  на рис. 1 (кривая 2) выходит на плато.

Для расчета констант скорости химической реакции по экспериментальным данным для всех температур были построены зависимости  $m_{O_2}^{-1} = f(t')$ , где  $t'$  – время, отсчитываемое с начала второго участка на зависимости  $m_{O_2}^{-1} = f(t)$ . Они приведены на рис. 3.

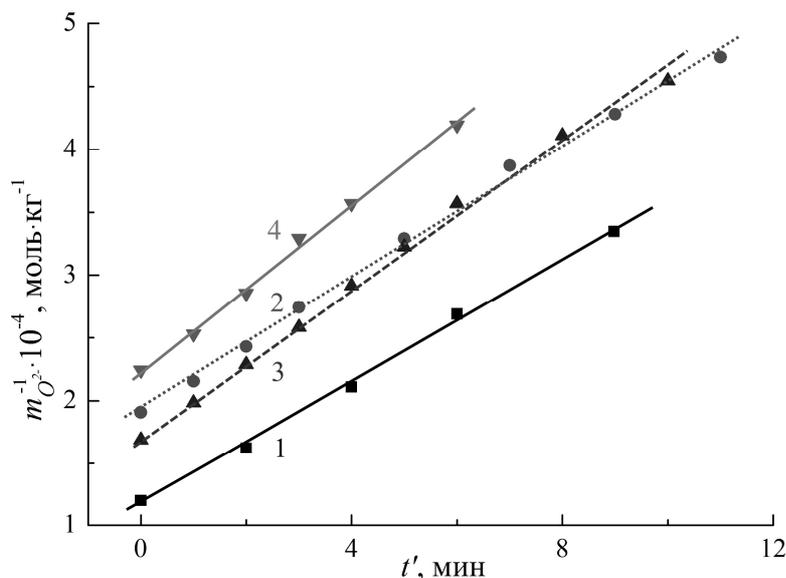
Видно, что повышение температуры приводит к небольшому возрастанию углового коэффициента зависимостей  $m_{O_2}^{-1} = f(t')$ , обработка этих зависимостей методом наименьших квадратов позволила оценить значения констант скорости (кг·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>) как  $2379 \pm 150$  при 943 К,  $2619 \pm 150$  при 973 К,  $2934 \pm 160$  при 1000 К и  $3314 \pm 250$  при 1023 К.

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

$$\ln k = 12.02(\pm 1) - 4011(\pm 900) \cdot T^{-1}, \quad (6)$$

а значение энергии активации оценивается как  $33.3 \pm 7.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Из этого значения можно оценить и термодинамические характеристики образования активированного комплекса: значе-

ние  $\Delta H^\ddagger$  в исследованном интервале температур изменяется от 25.5 до 24.9 кДж·моль<sup>-1</sup>, а  $\Delta S^\ddagger$  находится в пределах  $-133 \div -133.5$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.



**Рисунок 3.** Зависимость  $m_{O^{2-}}^{-1} = f(t')$  для карбогалогенирования расплава KBr-LiBr при температурах 943 (1), 973 (2), 1000 (3) и 1023 (4) К.

В отличие от хлоридных расплавов, повышение температуры обработки бромидного расплава не оказывает существенного влияния на скорость процесса карбогалогенирования. Повышение температуры на 80 К приводит к возрастанию скорости реакции примерно в 1.4 раза, в то время, как для хлоридных расплавов она возрастает почти в 7 раз (энергия активации карбохлорирования составляет примерно 200 кДж·моль<sup>-1</sup>) [7]. Это различие можно объяснить разницей в энергиях разрыва связей в молекулах веществ, используемых для галогенирования расплавов. Так, для обработки бромидных расплавов используется бром, в котором энергия разрыва связи Br-Br равна 199 кДж·моль<sup>-1</sup> [8]. Для обработки хлоридных расплавов используется тетрахлорметан, для разрыва связи C-Cl требуется около 340 кДж·моль<sup>-1</sup> [9]. Разница энергий связи Br-Br и C-Cl в 140 кДж·моль<sup>-1</sup> обуславливает столь значительное различие (~170 кДж·моль<sup>-1</sup>) энергий активации процессов карбохлорирования и карбобромирования.

### Выводы

Процесс карбогалогенирования расплава эвтектической смеси KBr-LiBr имеет II порядок по оксид-ионам. Предел очистки расплава находится в пределах  $(1.4 \div 1.8) \cdot 10^{-5}$  моль·кг<sup>-1</sup> в расчете на O<sup>2-</sup>.

Политермическое исследование позволило оценить значение энергии активации процесса как  $33.3 \pm 7.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

### Литература

1. van 't Spijker J. C., Dorenbos P., van Eijk C. W. E., Krämer K., Güdel H. U. Scintillation and luminescence properties of Ce<sup>3+</sup> doped K<sub>2</sub>LaCl<sub>5</sub>//J. Lumin.-1999.-V. 85, N1.-P.1-10.
2. Borade R., Bourret-Courchesne E., Derenzo S. Scintillation properties of CsBa<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>.-Nucl.Instr. Meth. Phys. Res. A, 2011, V. 652, No 1, p. 260-263.
3. Optical and scintillation properties of Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup> and Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup> crystals / E. V. D. van Loef, J. Glodo, W. M. Higgins and K. S. Shah // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2005. –V. 52, No 5. – P. 1819–1822, 2005.
4. New thermal neutron scintillators: Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup> and Cs<sub>2</sub>LiYBr<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup> / A. Bessière, // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2004. – V. 51, No 5. – P. 2970–2972.

5. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Goncharenko V.F., Kosinov N.N., Pedash V.Yu. On luminescence properties of CsI crystals scavenged by  $Mg^{2+}$  // Mater.Lett.-2011.-V.65,N15-16.-P.2416-2418.
6. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Kosinov N.N., Shevchenko E.E., Pedash V.Yu. Luminescent properties of CsI crystals grown from the melt treated by metals-getters // J.Cryst.Growth.-2013.-V.380.-P.143-147.
7. Чергинец В.Л., Науменко В.А., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П. // Политермическое исследование процесса очистки расплава KCl-NaCl от кислородсодержащих примесей методом карбохлорирования // Вопросы химии и хим.технологии.-2012.-№ 5.-С.154-157.
8. Чергинец В.Л., Науменко В.А., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П. Влияние кислотности хлоридного расплава на кинетику процесса карбохлорирования // Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2013.-№1085, Вип. 22 (45).-С.113-118.
9. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т.1.: А–Дарзана / Редкол. Кнунянц И. Л. и др., Москва, Советская энциклопедия, 1988, 671 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой, Ленинград, Химия, 1983, 232 с.

### References

1. van 't Spijker J. C., Dorenbos P., van Eijk C. W. E., Krämer K., Güdel H. U. Scintillation and luminescence properties of  $Ce^{3+}$  doped  $K_2LaCl_5$ //J. Lumin.-1999.-V. 85, N1.-P.1-10.
2. Borade R., Bourret-Courchesne E., Derenzo S. Scintillation properties of  $CsBa_2Br_5:Eu^{2+}$ .-Nucl.Instr. Meth. Phys. Res. A, 2011, V. 652, No 1, p. 260-263.
3. Optical and scintillation properties of  $Cs_2LiYCl_6:Ce^{3+}$  and  $Cs_2LiYCl_6:Pr^{3+}$  crystals / E. V. D. van Loef, J. Glodo, W. M. Higgins and K. S. Shah // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2005. –V. 52, No 5. – P. 1819–1822, 2005.
4. New thermal neutron scintillators:  $Cs_2LiYCl_6:Ce^{3+}$  and  $Cs_2LiYBr_6:Ce^{3+}$  / A. Bessière, // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2004. – V. 51, No 5. – P. 2970–2972.
5. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Goncharenko V.F., Kosinov N.N., Pedash V.Yu. On luminescence properties of CsI crystals scavenged by  $Mg^{2+}$  // Mater.Lett.-2011.-V.65,N15-16.-P.2416-2418.
6. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Kosinov N.N., Shevchenko E.E., Pedash V.Yu. Luminescent properties of CsI crystals grown from the melt treated by metals-getters // J.Cryst.Growth.-2013.-V.380.-P.143-147.
7. Cherginets V.L., Naumenko V.A., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P. // Polythermal investigation of process of KCl-NaCl eutectic purification from oxide ion admixtures by carbochlorination method // Problems of Chemistry and Chemical Technology.-2012.-No 5.-P.154-157 [In Russian].
8. Cherginets V.L., Naumenko V.A., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P. // Visn. Hark. Nac. univ., 2013, Ser. Him., issue 22(45), P. 113-118. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2013/13.pdf>] [in Russian].
9. Chemical Encyclopedia in 5 v. V.1. / Ed. Knunyants L.I. et al., Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya, 671 p.
10. Short handbook of physicochemical magnitudes / Ed. Ravdel A.A. and Ponomaryova A.M., Leningrad, Khimiya, 1983, 232 p.

*Поступила в редакцию 19 мая 2014 г.*

В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва, В. О. Науменко, Т. В. Пономаренко. Політермічне дослідження процесу карбогалогенування розплаву евтектики KBr-LiBr (0.4:0.6).

В інтервалі температур 943-1023 К проведено дослідження процесу очищення від оксигенвмісних домішок розплаву евтектичної суміші KBr-LiBr методом карбогалогенування шляхом пропускання пари бромів через розплав з суспензією графіту. Швидкість процесу визначали за зміненням концентрації оксид-іонів потенціометричним методом з використанням оксигенового електроду  $Pt(O_2)ZrO_2(Y_2O_3)$ . Реакція характеризується II кінетичним порядком по відношенню до  $O^{2-}$ . Значення констант швидкості процесу (кг·моль<sup>-1</sup>

$1 \cdot \text{хв}^{-1}$ ) дорівнюють:  $2379 \pm 150$  при 943 К,  $2619 \pm 150$  при 973 К,  $2934 \pm 160$  при 1000 К і  $3314 \pm 250$  при 1023 К. Межа очистки розплаву слабо залежить від температури і складає  $(1.4 \div 1.8) \cdot 10^{-5}$  моль·кг<sup>-1</sup> у розрахунку на  $\text{O}^{2-}$ . Температурна залежність константи швидкості процесу карбогалогенування описується рівнянням:  $\ln k = 12.02(\pm 1) - 4011(\pm 900) \cdot T^{-1}$ , на основі чого значення енергії активації може бути оцінене як  $33.3 \pm 7.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Значне зниження енергії активації у порівнянні з відповідним значенням для процесу карбогалогенування хлоридних розплавів ( $\sim 170$  кДж·моль<sup>-1</sup>) пояснюється меншою міцністю зв'язку Br–Br у  $\text{Br}_2$  у порівнянні з такою для C–Cl в  $\text{CCl}_4$ .

**Ключові слова:** розплави, карбогалогенування, бромід калію, бромід літію, потенціометрія, константа швидкості, оксид-іони.

V. L. Cherginets, T. P. Rebrova, V. A. Naumenko, T. V. Ponomarenko. Polythermal investigation of carbohalogenation process of molten KBr–LiBr (0.4:0.6) eutectic.

The running of carbohalogenation process (the purification from oxide ion traces) in molten KBr–LiBr eutectic was performed in 943–1023 K temperature range. The treatment of the melt was performed by passing bromine vapour through the melt containing suspension of graphite. The rate of the carbohalogenation process was estimated on the basis of changing oxide ion concentration which was detected by a potentiometric methods with the use of an oxygen electrode  $\text{Pt}(\text{O}_2)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ . This reaction is characterized by 2<sup>nd</sup> kinetic order with respect to oxide ions. The corresponding rate constants ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) are equal to:  $2379 \pm 150$  at 943 K,  $2619 \pm 150$  at 973 K,  $2934 \pm 160$  at 1000 K and  $3314 \pm 250$  at 1023 K. The purification limit of the studied melt is practically independent of temperature and is varied in  $(1.4 \div 1.8) \cdot 10^{-5}$  mol·kg<sup>-1</sup> range with respect to  $\text{O}^{2-}$ . The dependence of the rate constant against the temperature is described by the following equation:  $\ln k = 12.02(\pm 1) - 4011(\pm 900) \cdot T^{-1}$  that allows one to estimate the activation energy as  $33.3 \pm 7.5$  kJ·mol<sup>-1</sup>. A considerable decrease of the activation energy comparing with the corresponding values for the carbohalogenation of chloride melts ( $\sim 170$  kJ·mol<sup>-1</sup>) can be explained by lower strength of Br–Br bond in bromine  $\text{Br}_2$  in comparison with C–Cl bond in  $\text{CCl}_4$ .

**Key words:** melts, carbohalogenation, potassium bromide, lithium bromide, potentiometry, rate constant, oxide ions.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1123. Chemical Series. Issue 23 (46).