

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ДИХЛОРИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Б. Салюлев\*, Э.Г. Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: salyulev@ihte.uran.ru

В процессах переработки минерального сырья и получения циркония и гафния методами хлорной металлургии тетрахлориды этих элементов присутствуют совместно с хлоридами щелочных, щелочноземельных и переходных элементов.

Растворение тетрахлоридов циркония и гафния в расплавленных хлоридах щелочных металлов сопровождается образованием комплексных хлоридных анионов  $MCl_6^{2-}$ ,  $MCl_5^-$ ,  $M_2Cl_9^-$  ( $M = Zr, Hf$ ) [1–3]. При охлаждении расплавов выкристаллизовываются комплексные соединения типа  $A_2MCl_6$  и  $AM_2Cl_9$  с  $A = Cs-Li$  [1–5]. В случае хлоридов щелочноземельных металлов известны двойные соединения вида  $MeMCl_6$  ( $Me - Ba, Sr, Ca, Mg$ ) [4, 6]. Сведений о совместном поведении тетрахлоридов циркония и гафния с дихлоридами различных металлов, находящихся в различных агрегатных состояниях, имеется мало. Их изучение различными методами существенно осложняется тем, что расплавы  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  существуют только под высоким давлением паров (22–59 атм) в узких температурных интервалах (соответственно 437–505 и 432–450°C) [7], а почти все (кроме  $ZnCl_2$ ) дихлориды 3d-металлов плавятся при более высоких температурах. Прямых экспериментальных данных по диаграммам плавкости таких систем не найдено.

Для уточнения взаимодействия  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  с дихлоридами переходных металлов мы использовали современный структурочувствительный метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

В работе использовали соли квалификации ХЧ, ОСЧ или ЧДА, тщательно осушенные при постепенном медленном нагревании под уменьшенным (порядка 1 Па) давлением до температуры, не превышающей точки плавления соли, или же синтезированные по реакции соответствующих высокочистых металлов с сухим хлором или хлороводородом [8]. Дихлориды  $TiCl_2$ ,  $VCl_2$ ,  $CrCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$  и  $CdCl_2$  загружали в ампулы, изготовленные из кварцевого стекла, в сухом боксе с  $P_2O_5$  в атмосфере азота, а  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$ , синтезированные взаимодействием металлов (полученных иодидным способом) с сухим  $HCl$ , перегоняли в токе того же газа. После вакуумирования ампулы запаивали и нагревали в электропечах в двух сериях различных опытов [8]:

В первой серии опытов тонко измельченные порошки дихлоридов выдерживали в течение 4–5 часов в среде расплавленных  $ZrCl_4$  или  $HfCl_4$ , взятых в большом избытке, при температурах на несколько градусов ниже критической для соответствующего тетрахлорида ( $T_{кр} = 503^\circ C$  при  $P_{кр} = 59$  атм

для  $\text{ZrCl}_4$  и  $T_{\text{кр}} = 450^\circ\text{C}$  при  $P_{\text{кр}} = 53.5$  атм для  $\text{HfCl}_4$  [7]). Затем ампулы медленно в течение 4–5 ч охлаждали до полного затвердевания солевых расплавов, образовавшихся в ходе взаимодействия реагентов.

Во второй серии – расплавы  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{MnCl}_2$  при температурах на  $10\text{--}15^\circ\text{C}$  выше точек их плавления насыщали в течение 30–45 мин парами соответствующего тетрахлорида под давлением  $\sim 30$  атм, поддерживая температуру  $\text{ZrCl}_4$  или  $\text{HfCl}_4$ , находящегося в другом отделении ампулы, при  $455$  или  $425^\circ\text{C}$ , соответственно. Затем быстро охлаждали в воде отделение ампулы с расплавом на основе дихлорида под высоким давлением паров, а через 1–2 мин всю ампулу.

Подробно методика подготовки исходных солей и проведения опытов описана в работах [2, 6, 8]. Поэтому отметим лишь, что их проводили при повышенных температурах нагрева расплавленного тетрахлорида ( $\text{ZrCl}_4$  или  $\text{HfCl}_4$ ) и давлениях его насыщенных паров, чтобы повысить концентрацию растворов более высокоплавкого твердого дихлорида 3d-элемента или кадмия в расплавленном  $\text{MCl}_4$  или паров  $\text{MCl}_4$  в расплавленном  $\text{MeCl}_2$ , соответственно. Под высоким давлением паров тетрахлорида циркония или гафния равновесия реакций взаимодействия  $\text{MCl}_4$  с  $\text{MeCl}_2$  должны сдвигаться в сторону образования хлорокомплексов.

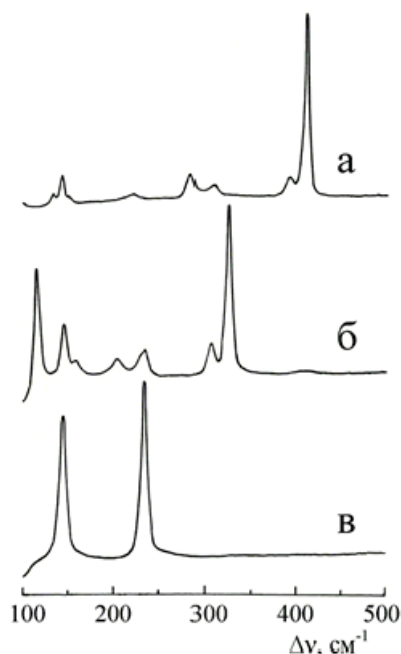
Для анализа структурных составляющих застывших солевых плавов применён метод спектроскопии комбинационного рассеяния света по методике, описанной ранее [9]. Исследования солевых образцов проводили под микроскопами (объективы  $\times 20$ ,  $\times 50$ ) Раман-спектрометра “Renishaw U1000” (Великобритания) ( $\text{Ar}^+$  –лазер с  $\lambda = 514,5$  нм, мощность до 25 мВт) через стенки запаянных реакционных кварцевых ампул или стеклянных герметичных микрокювет. Перемещение частиц анализируемых веществ (плавов  $\text{MeCl}_2\text{--MCl}_4$ ) из вскрытых ампул в кюветы проводили в боксе в атмосфере сухого азота.

Типичные примеры экспериментальных спектров КРС солевых плавов, полученных в наших опытах при различных условиях, представлены на рисунках 1, 2.

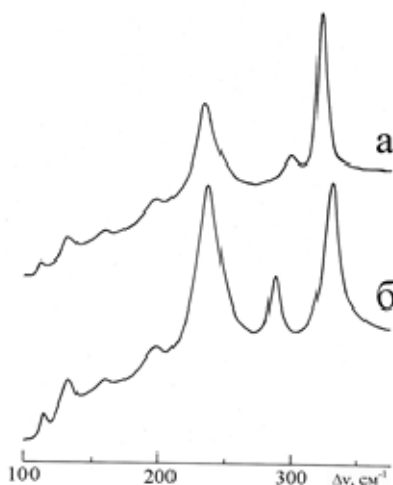
В спектрах КРС исследуемых гетерогенных образцов на разных участках можно выявить (совместно или по отдельности, как на рисунках 1а, 1в) полосы избыточных, не вступивших во взаимодействие, исходных хлоридов  $\text{MeCl}_2$  и  $\text{MCl}_4$ , для которых положения максимумов колебательных полос и их относительные интенсивности хорошо соответствовали известным из литературы [1–3, 8, 10].

Однако, кроме упомянутых, в спектрах КРС плавов  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  со всеми исследованными дихлоридами (за исключением  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$ ) были зарегистрированы группы новых полос со специфическим набором колебательных частот вблизи  $328\text{--}322$ ,  $305\text{--}299$ ,  $235\text{--}230$ ,  $206\text{--}199$ ,  $160\text{--}150$ ,  $145\text{--}130$  и  $115\text{--}110\text{ см}^{-1}$  – для плавов с  $\text{ZrCl}_4$  и  $331\text{--}327$ ,  $294\text{--}284$ ,  $243\text{--}230$ ,  $204\text{--}195$ ,  $165\text{--}155$ ,  $140\text{--}133$  и  $122\text{--}114\text{ см}^{-1}$  – для плавов с  $\text{HfCl}_4$  (примеры даны на рисунках 1б и 2). Кардинальное изменение спектров КРС после сплавления

солей отражает существенные структурные преобразования, произошедшие в результате взаимодействия реагентов – исходных хлоридов при описанных выше условиях.



**Рисунок 1.** Спектры КРС кристаллических  $\text{ZrCl}_4$  (а),  $\text{MnCl}_2$  (в) и их плава (б), полученного после насыщения расплава  $\text{MnCl}_2$  парами  $\text{ZrCl}_4$ .



**Рисунок 2.** Спектры КРС плавов  $\text{CdCl}_2$  с  $\text{ZrCl}_4$  (а) и с  $\text{HfCl}_4$  (б), полученных после насыщения расплава  $\text{CdCl}_2$  парами соответствующего тетрахлорида.

Сопоставляя зафиксированные нами частоты высокоинтенсивных новых полос ( $331\text{--}322\text{ см}^{-1}$ , рисунки 1, 2) с характеристическими для валентных колебаний связей Zr и Hf с концевыми (не мостиковыми) атомами хлора в различных структурных группировках:  $375\text{ (MCl}_4\text{)}$ ,  $350\text{--}340\text{ (MCl}_5^-, \text{M}_2\text{Cl}_{10}^{2-})$ ,  $333\text{--}320\text{ (MCl}_6^{2-})$ ,  $380\text{ (M}_2\text{Cl}_9^-)$ ,  $404\text{ см}^{-1}\text{ (M}_2\text{Cl}_8)$  [1, 8, 11], можно сделать вывод, что они отвечают октаэдрической ( $\text{MCl}_6^{2-}$ ) координации атомов Zr и Hf.

Частоты новых полос с максимумами вблизи 235 и 160  $\text{см}^{-1}$  близки, соответственно, к  $\nu_2(E_g)$  и  $\nu_5(F_{2g})$  группировок  $\text{ZrCl}_6^{2-}(O_h)$  и  $\text{HfCl}_6^{2-}(O_h)$  [8, 11], а вблизи 300 – 290  $\text{см}^{-1}$  – к  $\nu_4(F_{1u})$ , которые активны в спектре КРС искажённого октаэдрического иона  $\text{MCl}_6^{2-}$  вследствие снятия запрета по симметрии для этого колебания. Группы из четырёх колебательных полос вблизи 235, 200, 140 и 115  $\text{см}^{-1}$  в спектрах плавов  $\text{MeCl}_2$  с  $\text{MCl}_4$  неплохо согласуются с такими же группами из четырёх активных в спектрах КРС полос 240–237 ( $A_{1g}$ ), 213–203 ( $E_g$ ), 155–139 ( $F_{2g}$ ) и 116–106  $\text{см}^{-1}$  ( $F_{2g}$ ) искажённых октаэдрических хлоридных группировок  $\text{MeCl}_6$  двухвалентных 3d-металлов [12] (в кристаллических соединениях типа  $\text{A}_6\text{MeCl}_8$  с  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ). Подробнее анализ спектров описан в статье [8].

Таким образом показано впервые, с помощью спектроскопии КРС, что взаимодействие твердых дихлоридов переходных металлов с расплавами  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  и расплавов некоторых дихлоридов тех же металлов с парами тетрахлоридов циркония и гафния при повышенных давлениях (до 30 атм) может сопровождаться образованием новых двойных соединений типа  $\text{MeMCl}_6$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ ), имеющих в своем составе октаэдрические хлоридные группировки четырех- и двухвалентного металла.

### Список литературы

1. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 10. P. 981–989.
2. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. // Расплавы 2008. № 3. С. 45–49.
3. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. // Расплавы. 2012. № 5. С. 53–61.
4. Чиканов Н.Д. // Ж. неорган. химии. 1978. Т. 23. С. 146–150.
5. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966.
6. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. // Ж. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 902–904.
7. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчёта): Справочник. СПб.: Химия, 1996.
8. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Расплавы 2014. № 2. С. 71–77.
9. Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б. // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. с. 334–338.
10. Anderson A., Lo Y.W., Todoeschuck J.P. // Spectrosc. Letters. 1981. V. 14. P. 105–116.
11. Rak J., Gutowski M., Dokurno P., Thanh H. Vu, Blazejowski J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5810–5820.
12. Lutz H.D., Kuske P., Wussow K. // Z. anorg. allg. Chem. 1987. Bd. 553. S. 172–178.