

## О ПРИМЕНЕНИИ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КРС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ

А.Б. Салюлев\*, Э.Г. Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Расплавы и плавы хлоридов поливалентных металлов ( $MCl_n$ ) с хлоридами щелочных металлов ( $MeCl$ ) образуются на различных этапах переработки минерального сырья методами хлорной металлургии. Необходимо иметь достоверные сведения о характере взаимодействия солевых компонентов, поскольку от этого напрямую зависит надежность проектирования новых технологических процессов и эффективность действующих.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по диаграммам плавкости разнообразных солевых систем, полученный преимущественно методами термического анализа. Экспериментальное исследование систем, содержащих реакционно-способные легколетучие вещества, осложняется из-за необходимости принимать специальные меры для исключения нежелательного побочного воздействия кислорода и влаги атмосферы и изменения состава образцов в ходе их нагревания за счет селективного испарения компонентов. Образцы с такими свойствами для исследований помещают в герметичные ячейки. Затем записывают отклик образца в зависимости от температуры. Фиксируемые термические эффекты не дают прямой информации о структуре сосуществующих фаз и природе фазовых превращений. К тому же они часто оказываются слабыми, их сложно фиксировать. Поэтому имеющиеся сведения о количестве выявленных фаз (и двойных соединений) требуют дальнейших уточнений.

Существенную помощь в таких случаях может оказать прямой структурочувствительный метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), который позволяет исследовать образцы в легкодоступных запаянных стеклянных (кварцевых) трубках и капиллярах в широком диапазоне частот, в частности от 100 до  $500\text{ см}^{-1}$ , где, как правило, находятся характеристические частоты колебаний у различных галогенидсодержащих молекул, комплексных ионов и т. д. Подключение КР-микроскопа разрешает проводить локальный распределительный микроанализ для определения микронеоднородностей вещественного состава на микроучастках образца [1].

Метод микроспектроскопии КРС был положен в основу разработанной нами методики, позволяющей достаточно быстро и просто получать дополнительную информацию о характере взаимодействия компонентов в галогенидных системах, содержащих легколетучие реакционно-способные вещества, и о структуре образующихся двойных (комплексных) соединений.

В работе использовали соли квалификации ХЧ, ОСЧ или ЧДА, тщательно осушенные. Легколетучие  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $GaCl_3$  и  $PCl_5$ , синтезированные

взаимодействием высокочистых металлов или красного фосфора с сухими HCl или Cl<sub>2</sub>, перегоняли в токе того же газа. Спектры КР анализируемых образцов регистрировали под микроскопом марки “Leica DMLM” спектрометра “Renishaw U1000” (Великобритания), оборудованного нотч-фильтром и CCD камерой (Ar<sup>+</sup> – лазер, мощность до 25 мВт, объективы ×20, ×50) через стенки запаянных реакционных ампул. Подробнее методика подготовки реагентов и проведения спектроскопических исследований описана в работах [1–5].

#### Результаты и обсуждение

Известно, что легколетучие ZrCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> и GaCl<sub>3</sub> взаимодействуют с хлоридами одновалентных металлов (Me) и пентахлоридом фосфора с образованием прочных конгруэнтно плавящихся комплексных соединений типа Me<sub>2</sub>[MCl<sub>6</sub>] и Me[M'Cl<sub>4</sub>] (M = Zr, Hf; M' = Al, Ga). В псевдобинарных системах Me<sub>2</sub>[MCl<sub>6</sub>] – MCl<sub>4</sub> и Me[M'Cl<sub>4</sub>] – M'Cl<sub>3</sub> имеются эвтектики с невысокими температурами плавления.

Для проведения спектроскопических исследований солевые плавы получали двумя разными способами:

1. Сплавляя высокочистые хлориды, взятые в различных заданных соотношениях, в отдельных эвакуированных запаянных кварцевых ампулах при высоких температурах в течение 3–4 часов с последующим медленным (3–5 ч) охлаждением до комнатной температуры.

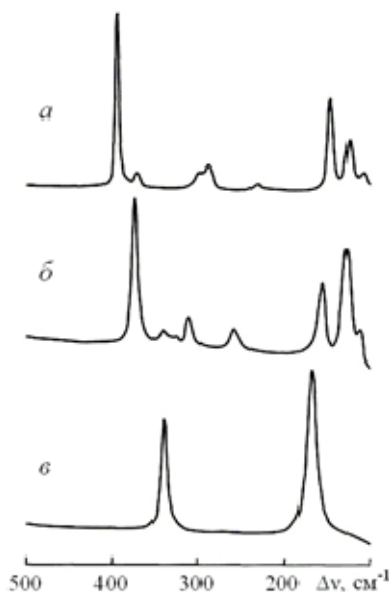
2. Частично проплавляя в течение нескольких минут порошки солей или PCl<sub>5</sub> при невысоких температурах (близких к температуре низкотемпературной эвтектики) в атмосфере паров или в присутствии расплавов легколетучих GaCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub> или HfCl<sub>4</sub>.

Опыт наших исследований различных солевых систем показал, что, в то время как материальные и временные затраты при проведении экспериментов с использованием первого или второго из вышеупомянутых способов существенно различаются, результаты в целом (по числу выявленных двойных соединений) оказываются тождественными. Поэтому для предварительной проверки вещественного состава солевых плавов спектроскопическим методом можно рекомендовать второй – более простой и быстрый способ.

Опишем его чуть подробнее. В кварцевые ампулы (капилляры) загружают в сухом боксе тонко измельченный моноклорид соответствующего металла (или возгоняют PCl<sub>5</sub>) и распределяют его тонким слоем вдоль нижней стенки ампулы, расположенной горизонтально. Затем в ампулу перегоняют легколетучий хлорид (GaCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub> или HfCl<sub>4</sub>) поверх слоя моноклорида. Ампулу вакуумируют и запаивают. Слой солей в ампуле прогревают пламенем горелки таким образом, чтобы при этом происходило неравномерное на разных участках, частичное проплавление слоя порошка солей. Затем переменный по элементному и вещественному составу слой солей непосредственно через стенки запаянной ампулы исследуют локально на выбранных микроучастках под микроскопом Рамановского спектрометра [1, 2].

Примеры результатов исследований, проведенных с использованием описанной выше методики, даны ниже.

Обнаружено [2, 3, 5], что в бинарных системах  $MCl_4$ – $MeCl$  кроме хорошо известных конгруэнтно плавящихся комплексных соединений типа  $Me_2[MCl_6]$  с  $M = Zr, Hf$  и  $Me^+ = Cs^+ \div Li^+, Ag^+, Tl^+, In^+$  и  $PCl_4^+$ , содержащих дискретные октаэдрические группировки  $[MCl_6]^{2-}$  с колебательными частотами:  $\nu_1(A_{1g}) = 325\text{--}340$ ,  $\nu_2(E_g) \sim 260$  (слаб.) и  $\nu_5(F_{2g}) = 160\text{--}185\text{ см}^{-1}$ , существуют термически менее прочные, в большинстве своем неизвестные ранее хлорокомплексы состава  $Me[M_2Cl_9]$ . Последние содержат комплексные анионы  $[M_2Cl_9]^-$  симметрии  $D_{3h}$ , имеющие КР-активные колебательные частоты [2, 3, 5–7] вблизи 386, 365, 346, 310, 255, 175, 160, 130, 121 и 113  $\text{см}^{-1}$  для  $Me[Zr_2Cl_9]$  и 372, 346, 310, 257, 157, 130 и 112  $\text{см}^{-1}$  – для  $Me[Hf_2Cl_9]$  (рисунок 1).

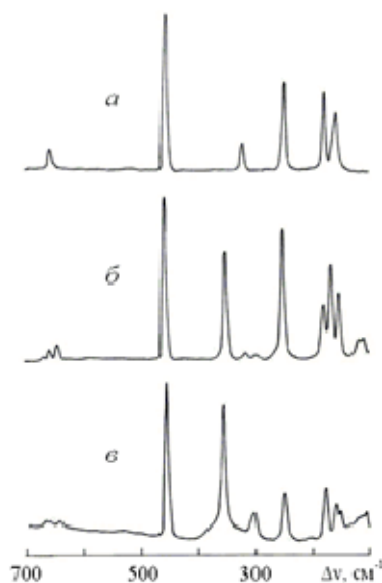


**Рисунок 1.** Спектры КРС  $HfCl_4$  (а) и продуктов его взаимодействия с  $KCl$  в солевых плавах:  $K[Hf_2Cl_9]$  (б) и  $K_2[HfCl_6]$  (в).

В родственных бинарных системах  $ZrCl_4 - PCl_5$  и  $HfCl_4 - PCl_5$  с помощью микроспектроскопии КР нам удалось выявить присутствие хлорокомплексов  $Zr(IV)$  и  $Hf(IV)$  уже трех различных типов:  $2[PCl_4] \cdot [MCl_6]$ ,  $[PCl_4] \cdot [M_2Cl_9]$  и  $[PCl_4] \cdot [MCl_5]$  [3, 5], поскольку в спектрах КР солевых плавов зафиксированы полосы комплексных ионов  $[PCl_4]^+$  ( $T_d$ ):  $\nu_1(A_1) - 456$ ,  $\nu_2(E) - 177$ ,  $\nu_3(F_2) - 659$ ,  $\nu_4(F_2) - 251\text{ см}^{-1}$ ;  $[MCl_6]^{2-}$  ( $O_h$ );  $[M_2Cl_9]^-$  ( $D_{3h}$ ) и  $[MCl_5]^-$  ( $D_{3h}$ ):  $\nu_1(A_1') = 357\text{--}350$ ,  $\nu_2(A_1') = 313\text{--}303$ ,  $\nu_6(E') = 177\text{--}165$ ,  $\nu_8(E'') = 159\text{--}150$ , 150 и  $115\text{--}105\text{ см}^{-1}$  с  $M = Zr, Hf$  [2–7]. Примеры спектров КР даны на рисунке 2. В этих системах комплексный ион  $[PCl_4]^+$  выступает в качестве одновалентного катиона.

Наши спектроскопические исследования структуры плавов  $AlCl_3$  с хлоридами щелочных металлов подтвердили имеющиеся в литературе сведения о том, что при застывании расплавов (содержащих ионы  $Al_2Cl_7^-$ ) соединения типа  $Me[Al_2Cl_7]$  не образуются. Однако присутствие ионов того же типа –  $Ga_2Cl_7^-$  (в составе твердых хлорокомплексов состава  $Me[Ga_2Cl_7]$ ) выявлено с помощью КР-спектроскопии в плавах родственных систем  $GaCl_3 - MeCl$  ( $Me^+ = Cs^+ \div Na^+, PCl_4^+$ ) [4, 5]. Так, спектроскопические исследования показали, что в бинарной

системе  $\text{GaCl}_3 - \text{PCl}_5$  кроме известного соединения  $\text{PCl}_5 \cdot \text{GaCl}_3$ , имеющего строение  $[\text{PCl}_4]^+[\text{GaCl}_4]^-$ , существует ещё один неизвестный ранее твердый хлорокомплекс  $[\text{PCl}_4]^+[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ .



**Рисунок 2.** Спектры КРС продуктов взаимодействия  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  с  $\text{PCl}_5$ :  $[\text{PCl}_4]_2 \cdot [\text{HfCl}_6]$  (а),  $[\text{PCl}_4] \cdot [\text{HfCl}_5]$  (б) и  $[\text{PCl}_4] \cdot [\text{ZrCl}_5]$  (в).

Примеры проведенных исследований показывают эффективность применения микроспектроскопии КР в определении вещественного состава реакционноспособных образцов, масса которых может быть небольшой (достаточно 1–100 мг), с целью быстрого получения надежной информации о характере взаимодействия компонентов в галогенидных системах.

### Список литературы

1. Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б. // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. с. 334–338.
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. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Потанов А.М. // Расплавы 2011. № 5. С. 25–34.
5. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Вуз.-Акад. сборник науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2015. Вып. 34. С. 90–99.
6. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 10. P. 981–989.
7. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken: Wiley, 2009.