

УДК [546.6'131+661.23'131]:534.424

А.Б.Салюлев, И.Д.Закирьянова, Э.Г.Вовкотруб

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ $AlCl_3-SCl_4$ И $GaCl_3-SCl_4$ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света исследованы твердые и жидкие фазы на основе хлорокомплексов серы (IV), образующиеся в результате взаимодействия трихлоридов алюминия и галлия с хлоридами серы при различных температурах в присутствии жидкого и газообразного (при повышенном давлении) хлора. Зарегистрированы спектры расплавленных смесей, содержащих комплексные катионы SCl_3^+ и анионы $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $GaCl_4^-$, $Ga_2Cl_7^-$.

ВВЕДЕНИЕ. Низкоплавкие расплавленные смеси хлоридов серы с хлоридами других элементов перспективны для применения в новых источниках тока и экологически чистых процессах получения благородных и редких металлов [1-4]. Однако взаимодействие компонентов в таких системах изучено ещё недостаточно полно. Сера в соединениях с хлором имеет различную валентность: известны хлориды S_nCl_m с $n=1-5$, $m=2$ и 4 [1, 5]. Высшее малоустойчивое валентное состояние IV (SCl_4 плавится с разложением на SCl_2 и Cl_2 при $t = -31^\circ C$) стабилизируется при комплексообразовании в соединениях типа $[SCl_3]_k[M_mCl_n]$, где $M = Al, Sb, Sn, Fe, Au, Os$ и др. Эти соединения имеют ионную природу: тетрахлорид серы выступает в роли внешнесферного катиона SCl_3^+ , а хлорид поливалентного элемента — комплексного аниона $M_mCl_n^{k-}$ [1-6].

Систематические и разнообразные исследования халькогенхлоридных, в том числе тиохлоридных, комплексов различных поливалентных металлов проведены сотрудниками ИОНХ им. В.И.Вернадского НАН Украины [1-3]. Несколько новых и известных кристаллических соединений — $[SCl_3] \cdot [BeCl_3]$, $[SCl_3] \cdot [AlCl_4]$, $[SCl_3] \cdot [GaCl_4]$, $[SCl_3] \cdot [InCl_4]$, $[SCl_3] \cdot [Ti_2Cl_9]$, $[SCl_3]_2 \cdot [SnCl_6]$, $[SCl_3]_2 \cdot [HfCl_6]$, $[SCl_3] \cdot [Hf_2Cl_9]$ — синтезировано нами недавно [7] по оригинальной методике. Эти устойчивые при комнатной температуре хлорокомплексы при нагревании распадаются с отщеплением хлора еще в твердом состоянии. К исключениям относится соединение $[SCl_3] \cdot [AlCl_4]$, которое удалось получить в расплавленном состоянии без существенного разложения, что подтверждают спектры КР жидкой

фазы, зарегистрированные при $125^\circ C$ [4].

Цель настоящей работы — проверить возможность образования расплавов различных составов, содержащих серу в малоустойчивом состоянии окисления (IV), в бинарных системах $AlCl_3-SCl_4$ и $GaCl_3-SCl_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Трихлориды алюминия и галлия синтезировали по реакции Al (ос.ч.) и Ga (Гл-ООО) с газообразным сухим хлороводородом или хлором, соответственно, и перегоняли сначала в токе HCl или Cl_2 , потом в вакууме в кварцевые ампулы. В ампулы в атмосфере гелия добавляли взвешенные порции сухой серы (ос.ч-14-1), затем конденсировали в них, при охлаждении, заданные количества жидкого хлора и после вакуумирования при температуре кипения жидкого азота запаивали. После размораживания ампул элементарная сера при комнатной температуре постепенно полностью окислялась жидким хлором до дихлорида [5, 7, 8]. Дихлорид серы в среде жидкого хлора, взятого в большом избытке, взаимодействовал с трихлоридами алюминия или галлия с образованием хлорокомплексов серы (IV). Для полного завершения всех возможных реакций запаянные ампулы с их содержимым дополнительно прогревали, так же, как в работах [4, 6], в течение 10–20 ч в печи при температурах $110-200^\circ C$. Через окно электропечи периодически визуально контролировали поведение веществ при их нагревании. Для стабилизации валентного состояния IV серы при повышенных температурах исследования проводили в присутствии сильнейшего окислителя — жидкого или газообразного (под давлением) хлора.

Спектры комбинационного рассеяния хлоридов регистрировали непосредственно через стенки запаянных реакционных кварцевых ампул с жидким хлором с помощью спектрометров ДФС-24 или Renishaw U1000 (лазеры с длиной волны 532 и 514.5 нм и мощностью 300 и 25 мВ соответственно). В первом случае ампулы с исследуемыми веществами нагревали до фиксированных температур (точность определения ± 1 °С) в печи сопротивления с никелевым блоком и кварцевыми окошками для пропускания падающего и рассеянного света. Во втором — спектры регистрировали при комнатной температуре под микроскопом марки Leica DMLM (объектив $\times 20$) спектрометра, оборудованного notch-фильтром и CCD камерой. Более подробно методика проведения препаративных и спектроскопических исследований описана ранее в работах [7, 9–11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Метод спектроскопии КР позволяет надежно фиксировать образование ионных соединений типа $[\text{SCl}_3]_k \cdot [\text{M}_m\text{Cl}_n]_l$, имеющих низкую растворимость в жидком хлоре, по появлению в спектрах твердых образцов полос входящих в их состав комплексных катионов SCl_3^+ и анионов $\text{M}_m\text{Cl}_n^{k-}$. Величины характеристических колебательных частот последних (в нашем случае $M = \text{Al}, \text{Ga}$) достаточно хорошо установлены [4–9, 12–14].

Нами синтезированы известные кристаллические соединения $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{AlCl}_4]$ и $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$ и зарегистрированы их КР-спектры. Колебательные частоты при комнатной температуре близки к приведенным в работах [4, 6]. При нагревании соединения $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$ в присутствии жидкого хлора, а выше критической температуры последнего (144 °С [15]) — в атмосфере газообразного Cl_2 под давлением до 40–50 атм (оценка по законам реальных газов [15]) наблюдали в случае кристаллического вещества уменьшение интенсивности и постепенное уширение колебательных полос катионов SCl_3^+ (C_{3v}): $\nu_1(A_1)$ — 492, $\nu_2(A_1)$ — 272, $\nu_3(E)$ — 514, 521, $\nu_4(E)$ — 205, 212 cm^{-1} и анионов GaCl_4^- (T_d): $\nu_1(A_1)$ — 347, $\nu_2(E)$ — 126, $\nu_3(F_2)$ — 375 (слабая) и $\nu_4(F_2)$ — 152 cm^{-1} с незначительным, в пределах 1 cm^{-1} , смещением их максимумов в длинноволновую часть спектра. При плавлении вещества (с образованием прозрачного желтого со слабым оранжевым

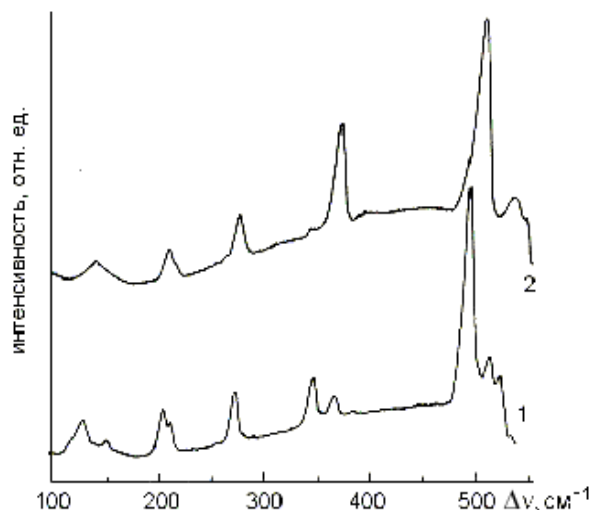


Рис. 1. Спектры КР при 23 °С кристаллов соединения $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$, пропитанных низкотемпературным расплавом (1), и низкотемпературного расплава с мольно-долевым соотношением $\text{SCl}_4/\text{GaCl}_3 = 1/2$ (2). Спектрометр Renishaw U1000.

оттенком расплава) происходят более существенные изменения в спектре: исчезает расщепление колебательных полос ν_3 и ν_4 пирамидальной группировки SCl_3^+ , уменьшается интенсивность и происходит существенное уширение всех полос, обусловленное броуновским вращательным движением входящих в расплав комплексных частиц. Тем не менее в целом спектральная картина свидетельствует о сохранении, в условиях наших опытов, ионов хлоридов серы (IV) и галлия (III) — в спектре КР расплава при 149 °С доминируют полосы ионов SCl_3^+ : ν_1 — 489, ν_2 — 270, ν_3 — 514, ν_4 — 202 cm^{-1} и GaCl_4^- : ν_1 — 343, ν_2 — 121 и ν_4 — 143 cm^{-1} . Таким образом, в атмосфере хлора при повышенных давлениях расплав состоит, так же, как при плавлении комплекса $[\text{SCl}_3]^+ \cdot [\text{AlCl}_4]^-$ [4], из тех же комплексных ионов, что и соответствующее кристаллическое соединение.

К неожиданным результатам проведенных исследований (поскольку сведений о диаграмме плавкости системы $\text{GaCl}_3\text{—SCl}_4$ найти не удалось) можно отнести обнаружение еще одного продукта взаимодействия GaCl_3 с SCl_2 (при мольно-долевом соотношении $\sim 2/1$) в присутствии Cl_2 — ионных расплавов комнатной температуры, содержащих хлорид серы (IV). В их спектрах КР (рис. 1) зафиксированы интенсивные поло-

сы катиона SCl_3^+ (симметрии C_{3v}): $\nu_1(A_1)$ — 502, $\nu_2(A_1)$ — 275, $\nu_3(E)$ — 530, $\nu_4(E)$ — 208 см^{-1} и аниона Ga_2Cl_7^- (симметрия D_{3d} или C_{2v}): 393 (слабая), 368 (сильная), 344 (слабая), 266 (слабая), 140 (средняя) см^{-1} [1, 4–7, 12, 13]. В равновесии с указанными прозрачными желтоватого цвета расплавами, находящимися, по-видимому, при комнатной температуре в эвтектической впадине псевдобинарной системы $[\text{SCl}_3][\text{GaCl}_4]$ — Ga_2Cl_6 , в запаянных ампулах присутствуют: несмешивающаяся с ними вторая, молекулярная, жидкость на основе хлора и, в зависимости от мольно-долевого соотношения хлоридов галлия и серы (больше или меньше 2/1), прозрачно-белые кристаллы Ga_2Cl_6 или хлорокомплекса $[\text{SCl}_3][\text{GaCl}_4]$ (рис. 1, спектр 1).

Согласно полученным данным спектроскопических исследований нами установлено, что твердыми фазами в системе AlCl_3 — SCl_4 при обычных условиях являются известные соединения $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ и AlCl_3 . Образование гипотетического кристаллического хлорокомплекса $[\text{SCl}_3][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ не было обнаружено после переплавления хлоридов серы и алюминия, взятых в мольно-долевом соотношении 1/2, в запаянных ампулах в присутствии жидкого хлора. В спектрах КР солевых плавов (рис. 2) зафиксированы только полосы комплексных катионов SCl_3^+ (симметрия C_{3v}): $\nu_1(A_1)$ — 497, $\nu_2(A_1)$ — 277, $\nu_3(E)$ — 519, 530, $\nu_4(E)$ — 210 см^{-1} и анионов AlCl_4^- (T_d): $\nu_1(A_1)$ — 353, $\nu_2(E)$ — 135, $\nu_3(F_2)$ — 485 (плечо) см^{-1} , а также твердого AlCl_3 (группа симметрии C_{2h}^3 , $z=4$, к.ч.=6): 311, 197 и 172 см^{-1} (типа A_{1g} и E_g) [1, 4–7, 9, 13, 14]. Полоса $\nu_4(F_2)$ слабой интенсивности аниона AlCl_4^- при $\sim 184 \text{ см}^{-1}$, очевидно, перекрыта более интенсивной полосой (197 см^{-1}) твердого AlCl_3 . Увеличение температуры приводило к уменьшению интенсивности колебательных полос с небольшим (в пределах нескольких обратных сантиметров) смещением их максимумов в длинноволновую часть спектра.

В процессе плавления смеси хлоридов указанного состава в хлорной атмосфере при повышенных давлениях (до 60 атм) наблюдали образование прозрачного, с желтым оттенком расплава. В его спектрах КР при различных температурах доминируют интенсивные полосы ионов SCl_3^+ четырехвалентной серы: ν_1 — 506, ν_2 — 278, ν_3 — 528 и ν_4 — 207 см^{-1} . Полосы AlCl_4^- и

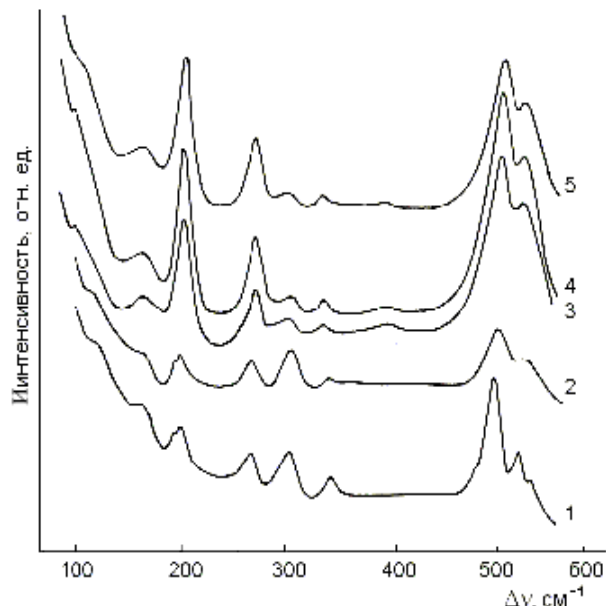


Рис. 2. Спектры КР плава (1, 2) и расплава (3–5) с мольно-долевым соотношением $\text{SCl}_4/\text{AlCl}_3 = 1/2$, при 20 (1), 107 (2), 170 (3), 184 (4) и 20 °C (5). Спектрометр ДФС-24.

твердого AlCl_3 солевого плава в спектре КР расплава замещаются полосами анионов Al_2Cl_7^- (симметрия D_{3d} или C_{2v}): 307, 165 и 96 см^{-1} [13, 14] (рис. 2). Проявляются также наиболее интенсивные полосы молекул Al_2Cl_6 (симметрия C_{3v}) [9, 14], присутствующих в небольшой концентрации: 342 — A_{1g} и 105 см^{-1} — A_{1g} (последняя перекрывается с полосой при 96 см^{-1} Al_2Cl_7^-). При увеличении концентрации трихлорида алюминия в расплавленных смесях относительная интенсивность полос молекул Al_2Cl_6 возрастает. Расплав индивидуального трихлорида алюминия (и трихлорида галлия), как это было установлено ранее нами [9] и другими исследователями [12–14], при невысоких температурах состоит практически только из мостиковых димерных молекул.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в настоящей работе впервые экспериментально показано, что в бинарных системах AlCl_3 — SCl_4 и GaCl_3 — SCl_4 при определенных условиях — в присутствии жидкого или газообразного (при повышенных давлениях) хлора в широких диапазонах концентраций могут существовать расплавы, содержащие серу в малоустойчивом состоянии окисления IV. Проведенные *in situ* спектроскопические исследова-

дования свидетельствуют о том, что сера в расплавленных смесях находится в составе комплексных катионов SCl_3^+ , а трихлориды алюминия или галлия в диапазоне содержаний от 50 до 100 % мол. — в виде комплексных анионов AlCl_4^- , GaCl_4^- , Al_2Cl_7^- , Ga_2Cl_7^- или молекул Al_2Cl_6 , Ga_2Cl_6 , в зависимости от концентрации.

РЕЗЮМЕ. Методом спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР) світла досліджено тверді та рідкі фази на основі хлорокомплексів сірки (IV), що утворюються при взаємодії трихлоридів алюмінію і галію з хлоридами сірки при різних температурах у присутності рідкого та газоподібного (при підвищеному тиску) хлору. Зареєстровано спектри розплавлених сумішей, що містять комплексні катіони SCl_3^+ і аніони AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , GaCl_4^- , Ga_2Cl_7^- .

SUMMARY. Solid and liquid phases on the basis of sulphur(IV) chloride complexes formed at interaction of aluminium and gallium trichlorides with sulphur chlorides at different temperatures in presence of liquid and gaseous at elevated pressures Cl_2 were investigated by Raman spectroscopy. Spectra of molten mixtures containing complex SCl_3^+ cations and AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , GaCl_4^- , Ga_2Cl_7^- anions were registered.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pekhnyo V.I., Volkov S.V., Alexandrova N.G.* Green Industrial Applications of Ionic Liquids / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.Volkov. -Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 2002. -P. 173—192.

2. *Volkov S.V., Fokina Z.A., Yanko O.G.* Green Industrial Applications of Ionic Liquids / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.Volkov. -Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 2002. -P. 321—334.
3. *Волков С.В.* // Координац. химия. -1989. -**15**, № 6. -С. 723—732.
4. *Mamantov G., Marassi R., Poulsen F.W. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1979. -**41**, № 2. -P. 260—261.
5. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 9: Schwefel, Teil B, Lief. 3.* -Weinheim, Germany: Verlag Chemie, 1963. -S. 1748—1791.
6. *Poulsen F.W.* // Inorg. Nucl. Chem. Letters. -1980. -**16**, № 6. -P. 355—360.
7. *Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. -2012. -Вып. 30. -С. 107—113.
8. *Steudel R., Jensen D., Plinke B.* // Z. Naturforsch. -1987. -**42B**. -P. 163—168.
9. *Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д.* // Расплавы. -2009. -№ 5. -С. 55—64.
10. *Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б.* // Аналитика и контроль. -2000. -**4**, № 4. -С. 334—338.
11. *Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Хохлов В.А.* // Вестн. СибГУТИ. -2009. -№ 3 (7). -С. 57—63.
12. *Oye H.A., Bues W.* // Acta Chemica Scandinavica. -1975. -**29A**, № 5. -P. 489—498.
13. *Brooker M.H., Papatheodorou G.N.* Advances in Molten Salt Chemistry / Ed. G.Mamantov. -Amsterdam, Oxford, New York etc.: Elsevier, 1983. -**5**. -P. 26—184.
14. *Rytter E., Oye H.A., Cyvin S.J. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1973. -**35**, № 4. -P. 1185—1198.
15. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справ. пособие / Пер. с англ. под ред. Б.И.Соколова. -Л.: Химия, 1982.

Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН, Екатеринбург

Поступила 19.06.2013