

УДК 546.72:131:534.424

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КР-МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ $FeCl_2$ ЖИДКИМ ХЛОРОМ В ПЛАВАХ С ХЛОРИДАМИ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э.Г.Вовкотруб, А.Б.Салюлев, В.Н.Стрекаловский
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-146, С.Ковалевской, 22
V.Strek@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 9 ноября 2002 г.

Эффективность применения КР-микроспектроскопии как одного из современных инструментальных методов вещественного анализа продемонстрирована на примере исследований по получению комплексных соединений $Fe(III)$ нетрадиционным способом.

Вовкотруб Эмма Гавриловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния света, фазовый состав и структура солевых плавок, твердых электролитов и других объектов неорганической химии.

Автор более 150 научных работ и 6 изобретений.

Салюлев Александр Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: термодинамика, структура солевых расплавов и плавок, комплексобразование.

Автор более 100 научных работ и 4 изобретений.

Стрекаловский Виктор Николаевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования и руководитель ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: инструментальные методы анализа, вещественный макро- и микроанализ, структура твердых электролитов, точечные дефекты, процессы упорядочения-разупорядочения.

Автор более 200 публикаций, монографии и 8 изобретений.

Лазерная КР-спектроскопия зарекомендовала себя как эффективный метод вещественного анализа гетерогенных реакционноспособных продуктов, образующихся на отдельных этапах разнообразных технологических процессов. По сравнению с другим известным методом прямого исследования структуры и вещественного состава - ИК-спектроскопией, она обладает рядом преимуществ, в частности:

- дает возможность работать с микроколичествами образца без предварительного растирания его с маслами или прессования с галогенидами других элементов;

- имеет меньшую вероятность перекрытия и маскирования полос;

- открывает широкие возможности для исследования агрессивных веществ и образцов, устойчивых лишь при особых условиях (например, в среде активных жидкостей и газов, под высоким давлением паров и т.д. [1]).

Подключение КР-микроскопа позволяет дополнительно проводить локальный распределительный микроанализ - например, для определения неоднородностей вещественного состава на микроучастках (размером ~1 мкм²) образца, исследования тонких поверхностных пленок, микровключений и дефектов. Неразрушающий контроль состава образцов, находящихся непосредственно в реакционных стеклянных ячейках, после проведения различных поэтапных реакционных воздействий, разрешает подбирать оптимальные режимы технологических процессов [1].

Этот современный аналитический метод был использован нами в работах по синтезу комплексных соединений трехвалентного железа.

Обычно комплексные соединения $M' FeCl_4$

(M'-Cs+Li) и $Cs_3Fe_2Cl_9$ легко получают, сплавляя соответствующие соли [2-5]. Менее прочные хлоридные комплексы Rb_3FeCl_6 и $Rb_3Fe_2Cl_9$ разлагающиеся при нагревании еще в твердом состоянии, получить таким способом значительно труднее [5], а остальные (еще менее прочные) - практически невозможно [2-6]. Кроме перечисленных, известны соединения Cs_3FeCl_6 и $Ba(FeCl_4)_2$, полученные соответственно обезвоживанием $Cs_3FeCl_6 \cdot 6H_2O$, осажденного из водных солянокислых растворов [5,6], и из растворов $BaCl_2$ и $FeCl_3$ в жидком $POCl_3$ [7].

Нами разработан нетрадиционный метод синтеза комплексных соединений Fe(III).

Экспериментальная часть

В работе использовали хлориды щелочных, щелочноземельных и переходных металлов высокой степени чистоты (х.ч и ос.ч), тщательно обезвоженные. $FeCl_2$ получали хлорированием металлического железа марки ос.ч сухим хлористым водородом. Затем дихлорид железа сплавляли с соответствующим хлоридом одно- или двухвалентного металла. Сухие порошки плавок $M'Cl - FeCl_2$ и $M'Cl_2 - FeCl_2$ с различными соотношениями компонентов выдерживали в эвакуированных и запаянных кварцевых ампулах в среде жидкого хлора при комнатной температуре в течение 1-7 суток.

Идентификацию продуктов реакций окисления соединений двухвалентного железа хлором проводили методом КР-микроспектроскопии с помощью микроанализаторов "Microprobe MOLE" и "Renishaw - 1000" (Ar^+ - лазер, $\lambda = 514.5$ нм). Для этого частицы анализируемого образца в сухом боксе в атмосфере азота помещали в герметичные стеклянные микрокуветы и исследовали под микроскопом спектрометров. Более подробно детали методики проведения вещественного анализа были изложены ранее [1].

Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что в среде жидкого хлора уже при комнатной температуре соединения Fe(II) в плавах с хлоридами одно- и двухвалентных металлов окисляются до соединений Fe(III). Ход реакций можно было контролировать по изменению частоты и интенсивностей линий в спектрах комбинационного рассеяния света образцов или визуально - по изменению цвета порошков солей, которые в зависимости от типа образуемого соединения Fe(III): $M'FeCl_4$ и $M''(FeCl_4)_2$; M'_3FeCl_6 и $M'_3Fe_2Cl_9$; $FeCl_3$ приобретали соответственно желтую, оранжево-красную или темно-коричне-

вую окраску. Наиболее быстро в среде жидкого хлора реакции окисления Fe(II) протекают на поверхности твердых частиц солевого плава. В зависимости от исходной концентрации дихлорида железа в плавах, времени выдержки и прочности ($DG_{\text{образования}}$) того или иного соединения Fe(III), от чего зависит выход конкретной реакции окисления, порошки плавок представляли собой гетерогенные смеси исходных солевых компонентов и продуктов взаимодействия. Анализ вещественного состава сложных для исследования образцов, в ряде случаев гетерогенных на микроучастках, проводили под микроскопом КР-спектрометра.

Окисление чистого кристаллического дихлорида железа до трихлорида сопровождается преобразованием спектра КР:

$FeCl_2 (D_{3d}^5): A_{1g} \sim 242$ (сильн.), $E_g \sim 141$ cm^{-1} (сильн.) [8] \rightarrow
 $FeCl_3 (C_{3v}^2): A_g \sim 350$ (оч. слаб.), $A_g \sim 282$ (сильн.),
 $E_g \sim 186$ (средн.), $E_g \sim 164$ (слаб.), $A_g \sim 142$ (сильн.) и
 $E_g \sim 98$ cm^{-1} (средн.) [9, 10].

Кристаллы $FeCl_2$ и $FeCl_3$ имеют слоистую структуру с координационным числом атомов железа, равным 6.

Известные комплексные соединения трехвалентного железа: $M'_3[FeCl_6]$ ($M' = Cs, Rb, K$), $M'[FeCl_4]$ ($M' = Cs + Li$), $Ba[FeCl_4]_2$ и $M'_3[Fe_2Cl_9]$ ($M' = Cs, Rb$) имеют в своем составе следующие группировки: октаэдрическую $[FeCl_6]^{3-}$, тетраэдрическую $[FeCl_4]^-$ и $[Fe_2Cl_9]^{3-}$ (димер из октаэдров $FeCl_6$), которые искажены только очень незначительно [5,6, 10-12]. Поэтому спектры КР известных комплексных соединений Fe(III) почти идентичны спектрам изолированных группировок:

$[FeCl_6]^{3-} (O_h) - \nu_1 (A_{1g}) = 290-294$ (сильн.),
 $\nu_2 (E_g) \sim 278$ (плечо, слаб.),
 $\nu_3 (F_{2g}) = 162+169$ cm^{-1} (сильн.) [6, 10];

$[FeCl_4]^- (T_d) - \nu_1 (A_1) \sim 331+342$ (оч. сильн.),
 $\nu_2 (E) = 114-117$ (сильн.), $\nu_3 (F_2) = 380+392$ (оч. слаб.)
и $\nu_4 (F_2) = 140+159$ cm^{-1} (средн.) [6, 10, 11];

$[Fe_2Cl_9]^{3-} (D_{3h}) - \nu_1 (A'_1) \sim 340$ (оч. сильн.),
 $\nu_2 (A'_1) \sim 269$ (плечо), $\nu_3 (A'_1) \sim 142$ (средн.),
 $\nu_4 (A'_1) \sim 130$ (средн.), $\nu_{10} (E'') \sim 310$ (слаб.),
 $\nu_{12} (E') \sim 188$ (сильн.), $\nu_{13} (E'') \sim 303$ (слаб.),
 $\nu_{16} (E'') \sim 260$ (средн.) и $\nu_{17} (E'') \sim 162$ cm^{-1} (слаб.) [6].

Исключение составляют обнаруженные для немногих соединений расщепления отдельных полос, что проявляется в появлении в спектрах дополнительной линии (линий) малой интенсивности. Чаще других это наблюдалось для трижды вырожденного антисимметричного валентного колебания $\nu_3 (F_2)$.

Интересно отметить, что спектры КР синтезированных недавно в Германии новых комплексных соединений FeBr_3 с дибромидами: $\text{Ba}[\text{FeBr}_4]_2$ и $\text{Sr}[\text{FeBr}_4]_2$ также неплохо соответствуют спектру идеальной тетраэдрической группировки $[\text{FeBr}_4]^-$ [13].

При сопоставлении спектров КР кристаллических веществ, приведенных выше, можно отметить близость частот для ряда линий у различных соединений и группировок, например $\nu_1(A_1)$ и $\nu_1(A'_1)$ у группировок $[\text{FeCl}_4]^-$ и $[\text{Fe}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ соответственно. Поэтому мы стремились получить каждый из возможных комплексов Fe(III) (и его спектр КР) в наиболее чистом виде (с минимальным наложением спектров от других соединений). Для обеспечения этого при исследовании выбирали плавы FeCl_2 с моно- и дихлоридами элементов с различным мольно-долевым соотношением компонентов, подвергнутые различному времени выдержки в среде жидкого хлора. Этому же способствовала имеющаяся возможность проводить вещественный анализ интересующей зоны реакции (выбранной, например, по изменению цвета микроучастка образца по его увеличенному изображению на экране спектрометра или по усилению сигнала от одной из характеристических линий в спектре КР возможного соединения).

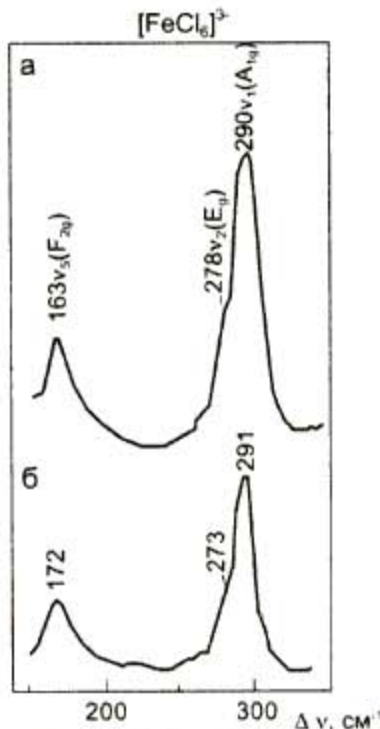


Рис.1. Спектры КР плавов FeCl_2 с CsCl (а) и с KCl (б) после их взаимодействия с жидким хлором.

Спектры КР образцов регистрировали до и после воздействия на них хлора и фиксировали изменения, происходящие в спектральной картине.

Примеры спектров продуктов окисления дихлорида железа жидким хлором в плавах с моно- и дихлоридами ряда металлов показаны на рис. 1 и 2.

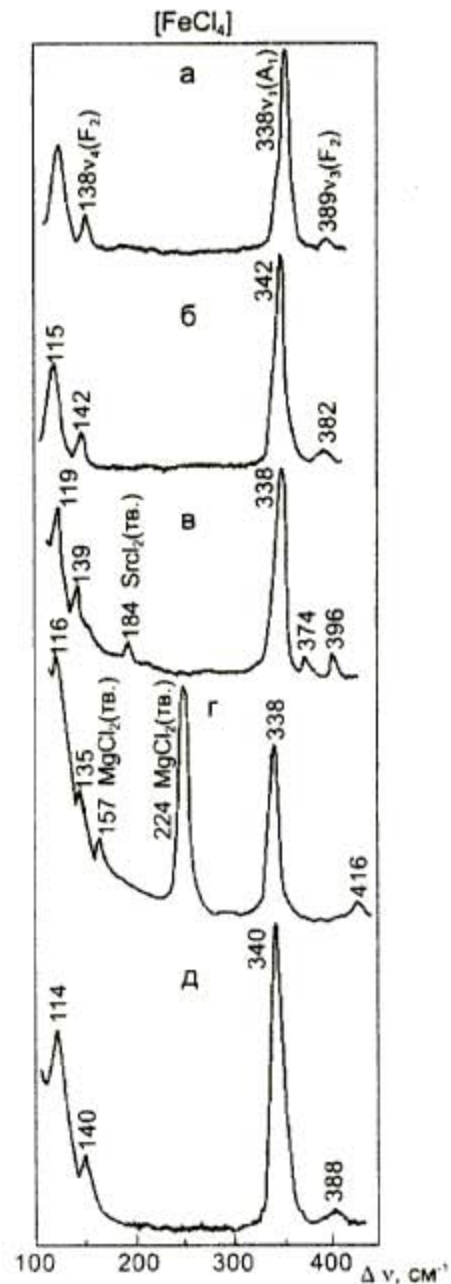


Рис.2. Спектры КР плавов FeCl_2 с CsCl (а), AgCl (б), SrCl_2 (в), MgCl_2 (r) и с CrCl_2 (д) после их взаимодействия с жидким хлором

На рис. 1.а и 2.а приведены спектры КР известных комплексных соединений $\text{Cs}_3[\text{FeCl}_6]$ и $\text{Cs}[\text{FeCl}_4]$, синтезированных предложенным нами способом: соотношение интенсивностей линий и их частотные характеристики хорошо согласуются с полученными ранее для этих соединений [6, 10, 11]. При сопоставлении спектров разных образцов можно сделать однозначное заключение о наличии в плавах FeCl_2 с другими моно- и дихлоридами соответственно октаэдрической и

тетраэдрической анионной группировки трехвалентного железа после их обработки хлором при комнатной температуре. Это свидетельствует об образовании комплексных соединений наиболее вероятных составов $M'_3[FeCl_6]$, $M'[FeCl_4]$ и $M''[FeCl_4]_2$, подобных хорошо известным и изученным комплексам Fe(III) с хлоридами и бромидными одно- и двухвалентных металлов [2-7, 10-13]. Перечень последних мы приводили выше. В некоторых спектрах на рис.2 имеются линии избыточного твердого дихлорида (стронция, магния [8, 14]), не вступившего в химическое взаимодействие с $FeCl_3$. Отметим, что для хлоридов щелочных металлов, как и для $AgCl$, имеющего структуру типа $NaCl$, спектр КР первого порядка отсутствует [14].

При окислении порошков солевых плагов, содержащих Fe(II), жидким хлором нами были получены все известные комплексные соединения Fe(III), а также ряд новых: $M'_3[FeCl_6]$ с $M'=Cs+K$; $M'_3[Fe_2Cl_9]$ с $M'=Cs, Rb$; $M'[FeCl_4]$ и $M''[FeCl_4]_2$ с $M'=Cs+Li, Ag$ и $M''=Ba+Mg, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cd$ и Pb .

Химического взаимодействия $FeCl_3$ с $ZnCl_2$ в тех же условиях не обнаружено. Спектроскопические характеристики всех известных комплексных соединений, полученных разработанным нами способом, идентичны сообщавшимся ранее [6, 10, 11], а спектры КР новых соединений соответствуют спектрам известных комплексов (как это можно видеть на рис. 1 и 2), поскольку в их составе присутствуют одинаковые комплексные группировки трехвалентного железа. Наиболее многочисленным является тип соединений, содержащий тетраэдрическую группировку $[FeCl_4]^-$ с частотами колебаний (в предположении T_d -симметрии): $\nu_1(A_1) = 331-344$, $\nu_2(E) = 114-119$, $\nu_3(F_2) = 374-420$ (в ряде случаев мультиплет) и $\nu_4(F_2) = 131-159$ cm^{-1} .

Таким образом, на примере проведенных исследований показана роль лазерной КР микроспектроскопии для определения вещественного состава гетерогенных образцов и продемонстрирована эффективность ее использования при разработке нетрадиционных приемов синтеза комплексных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрекаловский В.Н. Методические приемы вещественного анализа гетерогенных реакционных образцов с помощью спектроскопии КРС/ В.Н.Стрекаловский, Э.Г.Вовкотруб, А.Б. Салюлев // Аналитика и контроль. 2000.Т.4, № 4. С.334-338.
2. Диаграммы плавкости солевых систем/ В.И.Посыпайко, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина и др. М.: Металлургия, 1977. Ч.1. 416 с.
3. Коршунов Б.Г. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов / Б.Г.Коршунов, В.В.Сафонов, Д.В.Дробот. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
4. Коршунов Б.Г. Галогениды. Диаграммы плавкости / Б.Г.Коршунов, В.В.Сафонов. М.: Металлургия, 1991. 288 с.
5. Prien M. Thermochemical and structural investigations on alkali metal chlorides - iron(III)- chloride systems/ M.Prien, H.J. Seifert// J.Thermal Analysis. 1995. V.45. P.349-358.
6. Die Rehydratation der Zersetzungsprodukte von $Cs_3[FeCl_6]$. - Eine ramanspektroskopische Untersuchung unter definierter Wasserdampf-atmosphäre / K.Witke, K.-D.Schleinitz, M.Feist et al.// Z.Anorg. Allg. Chem. 1987. Bd.551.S.215-222.
7. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 220 с.
8. Anderson A. Raman and infrared spectra of crystals with cadmium chloride structure / A.Anderson, Y.W.Lo, J.P.Todoeschuck // Spectroscopy Letters. 1981.V.14, №2. P.105 - 116.
9. Caswell N. Vibrational excitations of pure $FeCl_3$ and graphite intercalated with ferric chloride/ N.Caswell, S.A. Solin// Solid State Commun.1978.V.27.P.961-967.
10. Voyiatzis G.A. The structure of molten mixtures of iron (III) chloride with caesium chloride / G.A.Voyiatzis, A.G.Kalampounias, G.N. Papatheodorou // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V.1.P.4797-4803.
11. Vibrational spectra and force constants of the alkali tetrahalogenoferrates $MFeCl_4$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)/ P.Palvadeau, J.Cerisier, C. Guillot et al.// Solid.State Commun. 1990. V.75, № 5. P.383-387.
12. Сережкин В.Н. Координационные полиэдры FeX_n ($X = F, Cl, Br, J$) в структуре кристаллов / В.Н. Сережкин, Л.Б.Сережкина, Н. Е. Сидорина // Координационная химия. 2000. Т.26, № 7. С.534-541.
13. Armbruster M. über die Synthese und spektroskopische Charakterisierung von Strontium- und Bariumtetra-bromoferrat (III) und die Kristallstruktur von $Ba(FeBr_4)_2$ /M.Armbruster, H.W.Rotter, G.Thiele // Z.Anorg. Allg.Chem. 2000. Bd.626. S.1697-1700.
14. Применение спектров комбинационного рассеяния: Пер. с англ./ Под ред. А.Андерсона. М.: Мир, 1977. 586 с.

* * * * *

THE INVESTIGATION OF OXIDATION PRODUCTS $FeCl_3$ BY LIQUID CHLORINE IN FUSIONS WITH MONO- AND DIVALENT METAL CHLORIDES BY RAMAN MICROSPECTROSCOPY

E.G. Vovkotrub, A.B. Salyulev, V.N. Strekalovsky

The efficiency Raman microspectroscopy (how one from modern instrumental methods of substance analysis) are demonstrated on the example of examination of complex compounds $FeCl_3$ on being produced by nontraditional method.