

УДК 546.83'131: 543.424

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ХЛОРИДАМИ НАТРИЯ И ЛИТИЯ

А.Б.Салюлев, Э.Г.Вовкотруб, В.Н.Стрекаловский

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620219, Екатеринбург, ГСП-146, С.Ковалевской, 22

V.Strek@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 27 февраля 2006 г.

Возможность применения КР-спектроскопии как одного из мощных современных инструментальных методов вещественного анализа продемонстрирована на примере исследований по уточнению характера взаимодействия компонентов солевых плавов.

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

**Область научных интересов: термодинамика, структура солевых расплавов и плавов, комплексообразование.**

**Автор более 150 научных работ и 4 изобретений.**

**Вовкотруб Эмма Гавриловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИВТЭ УрО РАН.**

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

**Автор более 170 научных работ и 6 изобретений.**

**Стрекаловский Виктор Николаевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель ЦКП "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.**

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

**Автор более 220 публикаций, монографии и 8 изобретений.**

Расплавы и плавы тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами щелочных металлов образуются и используются на разных этапах переработки минерального сырья методами хлорной металлургии. Поэтому важно иметь достоверные сведения о характере взаимодействия солевых компонентов, поскольку от этого напрямую зависит надежность проектирования новых технологических процессов и эффективность действующих. Диаграммы плавкости бинарных систем  $MCl_4-MeCl$  ( $M-Zr, Hf; Me$  – щелочной металл) уже неоднократно исследовали, преимущественно методом ДТА [1-4]. Однако только в двух работах при помощи тензиметрического [3] и спектроскопического [5] методов было показано, что кроме давно известных двойных соединений вида  $Me_2[MeCl_6]$  возможно образование комплексов иного состава:  $NaCl \cdot 2ZrCl_4$  [3] и  $Cs[Zr_2Cl_9]$  [5].

На примере исследования вещественного состава реакционноспособных образцов – плавов  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  с  $NaCl$  и  $LiCl$  в настоящей работе показана эффективность использования современного прямого неразрушающего структурочувствительного аналитического метода – лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния для уточнения специфики взаимодействия солевых компонентов.

### Экспериментальная часть

В работе использовали  $NaCl$  и  $LiCl$  марки х. ч тщательно высушенные и очищенные методом зонной плавки.  $ZrCl_4$  (ос. ч) и  $HfCl_4$  (ч) трехкратно возгоняли в вакууме и в атмосфере чистого гелия. Плавы разных составов (0-100 мол.%  $ZrCl_4$  или

$\text{HfCl}_4$ ) получали, сплавляя соли в эвакуированных запаянных кварцевых ампулах при 440–470°C в течение 3–4 часов под давлением паров соответствующего тетрахлорида 25–50 атм с последующим медленным охлаждением.

Для исключения побочного воздействия кислорода и влаги воздуха анализируемые реакционноспособные образцы (солевые плавы) исследовали непосредственно в реакционных запаянных ампулах в макрокамере спектрометра "Microprobe MOLE" (ионизированный аргоновый лазер мощностью до 600 мВт с длиной волны 514,5 нм) [6]. Отдельные образцы, приготовленные дополнительно другим способом (будет сообщено ниже) исследовали под микроскопом Рамановского микроскопа-спектрометра U1000 "Renishaw", Великобритания ( $\text{Ar}^+$ -лазер,  $\lambda=514,5$  нм, мощность 100 мВт, объектив x20, x50).

### Результаты и их обсуждение

В спектрах КР плавов на основе хлоридов натрия или лития, содержащих не более 33,3 мол.%  $\text{ZrCl}_4$  или  $\text{HfCl}_4$ , когда последние нацело связаны в прочные комплексные соединения  $\text{Na}_2[\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{HfCl}_6]$ ,  $\text{Li}_2[\text{ZrCl}_6]$  и  $\text{Li}_2[\text{HfCl}_6]$  [1–4], присутствуют лишь линии  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_5$  октаэдрических группи-

ровок  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{HfCl}_6]^{2-}$  (табл. 1), поскольку кристаллические хлориды натрия и лития спектров КР первого порядка не имеют [7]. Примеры спектров даны на рис. 1 и 2. Линии валентных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$  лежат вблизи 330 и 260 см<sup>-1</sup> и имеют соответственно высокую и очень низкую интенсивность, а линии деформационного колебания  $\nu_5$  находятся в области 170 см<sup>-1</sup> [7–9]. Они расщеплены на 2–3 компоненты вследствие отклонения симметрии группировок  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{HfCl}_6]^{2-}$  от строго октаэдрической.

В диапазоне концентраций от 33,3 до 100 мол.%  $\text{ZrCl}_4$  или  $\text{HfCl}_4$  их диаграммы плавкости с хлоридами натрия и лития, согласно большинству проведенных исследований [1–4], отвечают псевдобинарным системам  $\text{Na}_2[\text{ZrCl}_6]-\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Li}_2[\text{ZrCl}_6]-\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Na}_2[\text{HfCl}_6]-\text{HfCl}_4$  и  $\text{Li}_2[\text{HfCl}_6]-\text{HfCl}_4$  эвтектического типа. Поэтому спектры КР солевых плавов должны представлять собой суперпозицию линий соответствующих соединений:  $\text{Me}_2[\text{MCl}_6]$  (табл. 1) и  $\text{MCl}_4$  (табл. 2). Напомним, что тетрахлориды циркония и гафния ( $\text{MCl}_4$ ) в твердом состоянии имеют полимерное строение, в котором искаженные октаэдры  $\text{ZrCl}_6$  или  $\text{HfCl}_6$  (симметрия  $C_{2h}$ ) связаны двойными мостиками из атомов хлора попарно между собой в зигзагообразные цепочки.

Таблица 1

Колебательные частоты ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) в спектрах КР группировок  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{HfCl}_6]^{2-}$  в комплексных соединениях  $\text{Me}_2[\text{MCl}_6]$  ( $\text{Me}-\text{Na}, \text{Li}; \text{M}-\text{Zr}, \text{Hf}$ )

Соединение	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_5$	Соединение	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_5$
$\text{Na}_2[\text{ZrCl}_6]$	327	260	185, 160, 133	$\text{Na}_2[\text{HfCl}_6]$	334	270	175, 164
$\text{Li}_2[\text{ZrCl}_6]$	330	оч. slab.	187, 177	$\text{Li}_2[\text{HfCl}_6]$	332	оч. slab.	190, 178

Таблица 2

Колебательные частоты ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) в спектрах КР кристаллических  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$

Соединение	Отнесение частот [5, 10]						
	$A_g$	$B_g$	$B_g$	$A_g$	$A_g, B_g$	$A_g$	$B_g$
$\text{ZrCl}_4$	412	394	310	284	221	143	134
$\text{HfCl}_4$	396	371	299	289	233	147	127

Для псевдобинарной системы  $\text{Li}_2[\text{ZrCl}_6]-\text{ZrCl}_4$  в спектрах КР действительно одновременно при-

сутствуют полосы соединений  $\text{Li}_2[\text{ZrCl}_6]$  и  $\text{ZrCl}_4$  (рис. 1).

Таблица 3

Колебательные частоты ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) в спектрах КР группировок  $[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]^{2-}$  и  $[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]^{2-}$  в комплексных соединениях  $\text{Me}[\text{M}_2\text{Cl}_9]$  ( $\text{Me}-\text{Cs}, \text{Na}, \text{Li}; \text{M}-\text{Zr}, \text{Hf}$ )

Соединение	Отнесение частот [5, 11]				
	$\nu_1 (A'_1)$	$\nu_2 (A'_1)$	$\nu_9 (E')$	$\nu_{15} (E''), \nu_{11} (E')$	$\nu_{16} (E''), \nu_{12} (E')$
$\text{Cs}[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]^{2-}$ [5]	383	306	251	172, 156	128, 122
$\text{Na}[\text{Zr}_2\text{Cl}_9]^{2-}$	387	317	257	160	126
$\text{Na}[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]^{2-}$	372	319	259	161, 150	127
$\text{Li}[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]^{2-}$	370	321	263	160, 151	127

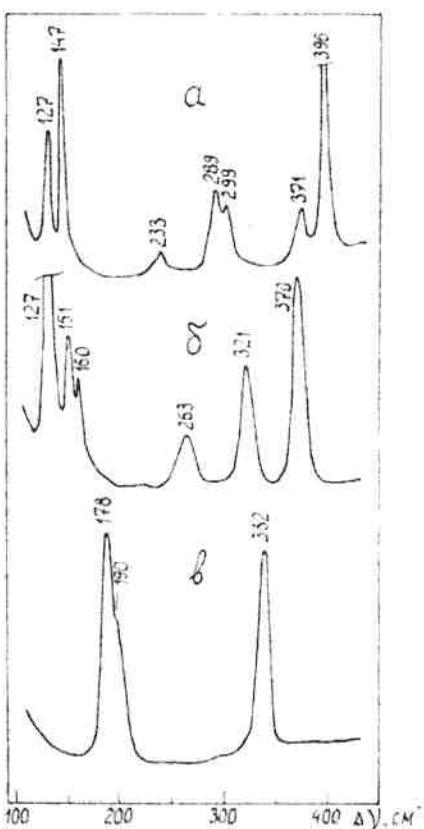


Рис.1. Спектры КР плавов LiCl-ZrCl<sub>4</sub>, содержащих: а – 100, б – 66,7 и в – 33,3 мол.% ZrCl<sub>4</sub> и имеющих вещественный состав: а – ZrCl<sub>4</sub>, б – ZrCl<sub>4</sub>+Li<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>], в – Li<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>].

Однако во всех остальных рассматриваемых системах для составов с 66,7 мол.% ZrCl<sub>4</sub> или HfCl<sub>4</sub> в спектрах наблюдается специфический набор колебаний (табл.3 и рис.2) при отсутствии линий соединений Me<sub>2</sub>[MCl<sub>6</sub>] и MCl<sub>4</sub>.

Это может свидетельствовать об образовании новых хлорокомплексов с мольным соотношением MeCl к MCl<sub>4</sub> 1:2. В диапазоне составов от 33,3 до 66,7 мол.% MCl<sub>4</sub> спектральная картина представляет собой суперпозицию полос хлорокомплекса Me<sub>2</sub>[MCl<sub>6</sub>] и нового соединения, а для интервала концентраций от 66,7 до 100 мол.% MCl<sub>4</sub> – суперпозицию линий кристаллического MCl<sub>4</sub> и нового соединения. В работе [5] был зарегистрирован спектр КР хлорокомплекса Cs[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] и сделано отнесение колебательных частот в предположении, что это соединение содержит комплексные анионы [Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (симметрии D<sub>3h</sub>), в которых две октаэдрические группировки ZrCl<sub>6</sub> сочленены попарно между собой через общую грань тремя галогенными мостиками. Поскольку спектры КР предполагаемых новых комплексных соединений (с мольным соотношением MeCl к MCl<sub>4</sub> 1:2), зафиксированные нами, очень похожи на спектр Cs[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (табл.3), есть основания полагать [Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> и [Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> при этом сохранялись (кро-

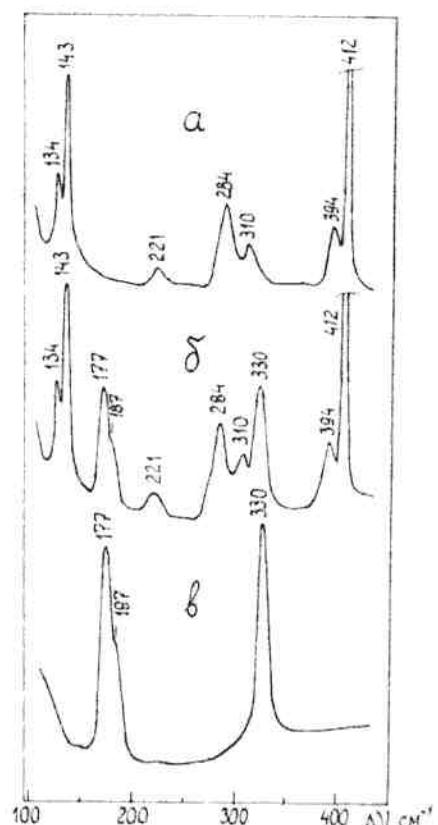


Рис.2. Спектры КР плавов LiCl-HfCl<sub>4</sub>, содержащих: а – 100, б – 66,7 и в – 33,3 мол.% HfCl<sub>4</sub> и имеющих вещественный состав: а – HfCl<sub>4</sub>, б – Li[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] и в – Li<sub>2</sub>[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>].

ме плавов в системе LiCl-ZrCl<sub>4</sub>, в которой комплекс Li[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] не образуется). Для плавов, содержащих менее 66,7 мол.% тетрахлорида, ZrCl<sub>4</sub> и HfCl<sub>4</sub> практически не отгонялись, а спектры КР плавов (суперпозиция линий группировок [MCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [M<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup>) оставались неизменными. Эти дополнительные исследования, проведенные с привлечением метода КР-спектроскопии, свидетельствуют о действительном понижении летучести кристаллических ZrCl<sub>4</sub> и HfCl<sub>4</sub> после их взаимодействия в солевых плавах с хлоридами натрия и лития, что подтверждает сделанные выше предположения об образовании комплексных соединений Na[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup>, Na[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> и Li[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup>.

Существование хлорокомплекса Li[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> при отсутствии Li[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> согласуется с известной общей тенденцией несколько большей склонности HfCl<sub>4</sub> к комплексообразованию в безводных системах по сравнению с ZrCl<sub>4</sub> [1,2,12]. Возможно, что фактор наличия или отсутствия комплексного соединения удастся использовать для разделения гафния и циркония, что является одновременно важной и сложной технологической задачей [1,2,12].

Нами проведена еще одна серия опытов. В ней тетрахлориды циркония и гафния, полученные

по реакции высокочистых металлов с сухим хлором, перегоняли в токе  $\text{Cl}_2$  в кварцевые капилляры, в которых находился предварительно тонко измельченный и тщательно осушенный хлорид натрия марки ос.ч. Все описанные операции осуществляли в цельнопаянной кварцевой аппаратуре. Порошкообразный  $\text{NaCl}$  в капиллярах прогревали в атмосфере паров

$\text{ZrCl}_4$  или  $\text{HfCl}_4$ , при этом соли частично плавились. Капилляры откачивали и запаивали с обоих концов. Затем солевые образцы исследовали локально на выбранных микроучастках под микроскопом спектрометра "Renishaw U1000" непосредственно через стеклянные стенки капилляров. На разных микроучастках гетерогенных образцов в спектрах КР были выявлены ли-

нии тех же самых соединений:  $\text{Na}_2[\text{Zr}(\text{Hf})\text{Cl}_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{Cl}_9]$  и  $\text{Zr}(\text{Hf})\text{Cl}_4$  с теми же колебательными частотами и соотношением интенсивностей линий, какие были зафиксированы нами для однородных плавов тех же солей заданного состава. Следовательно, результаты вещественного анализа, полученные для разных серий опытов, в которых отличались как условия синтеза, так и регистрация спектров и взяты различные исходные реагенты качественно взаимно согласуются.

Таким образом, проведенные исследования по взаимодействию тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами натрия и лития, сопровождаемые периодически спектроскопическим контролем, позволили существенно дополнить имеющиеся знания о составе солевых плавов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Шека И.А. Химия гафния /И.А.Шека, К.Ф.Карлышева. Киев: Наукова думка, 1972. 456 с.
- Металлургия циркония и гафния /Под ред. Л.Г.Нехамкина. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
- Howell L.J. Phase diagram and vapor pressure in the systems  $\text{NaCl-ZrCl}_4$ ,  $\text{KCl-ZrCl}_4$  and  $\text{NaCl-KCl}$  (1:1 mol.)- $\text{ZrCl}_4$  //L.J.Howell, R.C.Sommer, H.H.Kellogg //J. Metals. 1957. V.209, N1. P.193-200.
- Коршунов Б.Г. Галогенидные системы: Справочник /Б.Г.Коршунов, В.В.Сафонов. М.: Металлургия, 1984. 304 с.
- Photiadis G.M. Vibrational modes and structure of liquid and gaseous zirconium tetrachloride and of molten  $\text{ZrCl}_4\text{-CsCl}$  mixtures /G.M.Photiadis, G.N.Papatheodorou //J.Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. N10. P.981-989.
- 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.
- Применение спектров комбинационного рассеяния: Пер. с англ. /Под ред. А.Андерсона. М.: Мир, 1977. 586 с.
- Rak J. Theoretical studies on structure, thermochemistry, vibrational spectroscopy, and other features of  $\text{ZrX}_6^{2-}$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): Coulombic energy in inorganic and organic hexahalogenozirconates /J.Rak, M.Gutowski, P.Dokurno et al. //J.Chem. Phys. 1994. V.100, N8. P. 5811-5820.
- Gutowski M. Theoretical studies on the structure, thermochemistry, vibrational spectroscopy, and other features of  $\text{HfX}_6^{2-}$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Electrostatic energy in hexahalogenohafnates /M.Gutowski, J.Rak, P.Dokurno et al. //Inorg. Chem. 1994. V.33, N26. P.6187-6193.
- Taylor R.C. Vibrational spectra, assignments and normal coordinate analysis for crystalline zirconium tetrachloride and tetrabromide /R.C.Taylor, E.M.Larsen, D.R.Taylor //J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V.43, N2. P.293-298.
- Black J.D. Polarized infrared and Raman studies of some tri- $\mu$ -chloro-bis (trichlorochromate (III)) single crystals and normal-coordinate analysis of the  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$  ion /J.D.Black, J.T.R.Dunsmuir, I.W.Forrest et al. // Inorg. Chem. 1975. V.14, N6. P.1257-1262.
- Чекмарев А.М. Особенности комплексохимического поведения ионов циркония и гафния //Координат. химия. 1981. Т.7, №6. С.819-852.

\* \* \* \*

#### THE INVESTIGATION OF INTERACTION OF ZIRCONIUM AND TETRAHALIDES WITH SODIUM AND LITHIUM CHLORIDES BY RAMAN SPECTROSCOPY

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

The efficiency Raman spectroscopy (how one from universal analytical technique for identification and analysis of substances) is demonstrated on the example studies of the interaction of salt fusions components.