УДК 543.424:546.121

КР-спектроскопия легколетучих галогенидов в конденсированном и газообразном состояниях при повышенных температурах и давлениях паров

А.Б. Салюлев, И.Д. Закирьянова, В.А. Хохлов

С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) разработана методика исследования in situ процессов и реакций, протекающих при нестандартных условиях – повышенных температурах и давлениях паров. Ее эффективность показана на примере вещественного анализа спектроскопическим методом некоторых легколетучих хлоридов, находящихся в разных агрегатных состояниях.

Ключевые слова: спектроскопия КР, галогениды.

1. Введение

В современном химическом производстве все шире используются процессы и реакции, протекающие при нестандартных условиях, в частности, при повышенных температурах и давлениях паров. Проводимые исследования поведения и взаимодействия различных веществ в указанных условиях, как правило, недостаточно полны и носят косвенный характер, что связано со значительными экспериментальными трудностями. Поэтому вещественный анализ *in situ* таких объектов становится всё более актуальным.

В настоящей работе представлена методика исследования *in situ* различных веществ в нестандартных условиях с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Лазерная КР-спектроскопия, являясь неразрушающим методом анализа, зарекомендовала себя как эффективный способ изучения реакционноспособных соединений [1 – 4], открывая широкие возможности исследования агрессивных веществ в среде активных жидкостей и газов, под высоким давлением паров и т.д.

По сравнению со многими другими методами спектрального анализа он не требует специальной пробоподготовки и учёта возможного взаимодействия материала наполнителя и пробы, а также позволяет исследовать образцы, находящиеся в запаянных стеклянных (кварцевых) трубках и капиллярах, которые обладают высокими коррозионностойкими качествами, могут эксплуатироваться при температурах до 1200 – 1400 °С и способны выдерживать, при определённых условиях, внутренние давления до 100 – 200 атм [5]. Возможность проведения исследования веществ в различных агрегатных состояниях (твёрдое тело, жидкость, газ) при изменении внешних условий в одной экспериментальной ячейке и анализ получаемых в таких условиях колебательных спектров позволяет провести структурные и аналитические исследования, не доступные другими методами.

2. Экспериментальная часть

На базе спектрометра ДФС-24 и источников монохроматического лазерного излучения ЛТН-402 и DPSS (модель KLM-532) мощностью 300 мВт и длиной волны λ = 532 нм нами разработана методика регистрации in situ спектров КР легколетучих галогенидов ($ZrCl_4$, PCl_5, $GaCl_3$ и др.) в твёрдом, расплавленном и газообразном состояниях при температурах от комнатной до превышающих критическую и давлениях паров до 100 атм, а также растворов летучих веществ и газов (Cl_2) в высокотемпературных солевых расплавах.

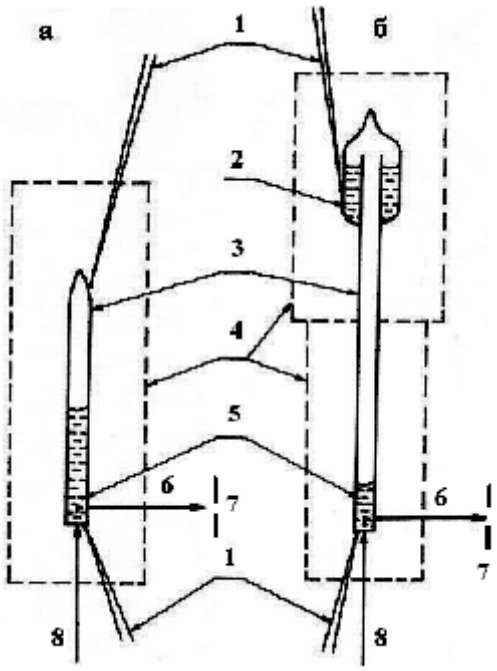

Рис. 1. Схемы установок (**а** и **б**) для регистрации спектров КР веществ при повышенных температурах и давлениях паров: 1 – Pt/Pt-Rh термопары; 2 – легколетучий компонент (PCl_5); 3 – эвакуированная и запаянная кварцевая ячейка; 4 – электропечи; 5 – исследуемое вещество в твёрдом, расплавленном или газообразном состоянии; 6 – рассеянный свет; 7 – входная щель монохроматора прибора, 8 – луч лазера

Схемы установок двух видов для регистрации КР спектров приведены на рис. 1. В одном случае (рис. 1а) заданные количества галогенидов помещали в сухом боксе или путём перегонки в ампулы (3), изготовленные из оптически прозрачного кварцевого стекла с внутренним диаметром 2 – 4 мм и толщиной стенки 0.8 – 1.5 мм. Ампулы вакуумировали при комнатной температуре и запаивали. Такая конструкция оптической ячейки позволяет осуществлять регистрацию спектров веществ с большим давлением паров и исследовать вещества в кристаллическом, расплавленном и газообразном состояниях в одной ампуле, без её разгерметизации, т.е. в условиях, исключающих нежелательные побочные воздействия компонентов атмосферы. Кварцевую ячейку с исследуемым веществом устанавливали на спай Pt/Pt-Rh термопары (1) в печи сопротивления (4) с никелевым блоком и кварцевыми окошками для пропускания падающего и рассеянного света.

Для исследования спектров КР растворов легколетучих веществ в высокотемпературных расплавах была использована кварцевая ячейка (3), показанная на рис. 1б, имеющая две самостоятельные зоны нагрева в отдельных электропечах (4). В этом случае появляется дополнительная возможность регулировки температуры и давления паров легколетучего компонента (2), насыщающих солевой расплав (5), находящийся в рабочей высокотемпературной

зоне. Это позволяет непрерывно проводить спектроскопический контроль продуктов растворения при различных условиях.

При регистрации спектров использовали оптическую схему рассеяния под углом 90^o : лазерный луч (8) направляли в центр кварцевой ампулы через ее плоское дно; свет, рассеянный под прямым углом (6), фокусировали на входную щель монохроматора прибора (7).

3. Результаты и обсуждение

Созданная методика вещественного анализа была апробирована при высокотемпературном исследовании веществ с повышенным давлением паров: $ZrCl_4$ [6], $HfCl_4$ [7], PCl_5 [8], $GaCl_3$ и других. В качестве иллюстрации ниже представлены результаты некоторых из проведённых исследований.

До последнего времени в литературе практически отсутствовали (из-за больших экспериментальных трудностей) прямые сведения о строении и свойствах расплавов $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, существующих только в узких интервалах температур при высоких (несколько десятков атмосфер) давлениях насыщенных паров [9]. С помощью установки, показанной на рис. 1а, нами были зарегистрированы спектры КР тетрахлоридов циркония и гафния в разных агрегатных состояниях [6, 7]. Было показано, что характерное для кристаллических $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ полимерное строение (цепочки из попарно связанных между собой октаэдров $ZrCl_6$ и $HfCl_6$) в расплаве по мере нагревания быстро разрушаются вплоть до появления мономерных молекул $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, количество которых вблизи критической температуры (505 и 450 °С, соответственно, при $P_{кр}$ – 58 атм [9]) становится преобладающим (в расплаве и сжатом под давлением в несколько десятков атмосфер газе сохраняется ещё небольшое количество димерных молекул $[ZrCl_4]_2$ и $[HfCl_4]_2$).

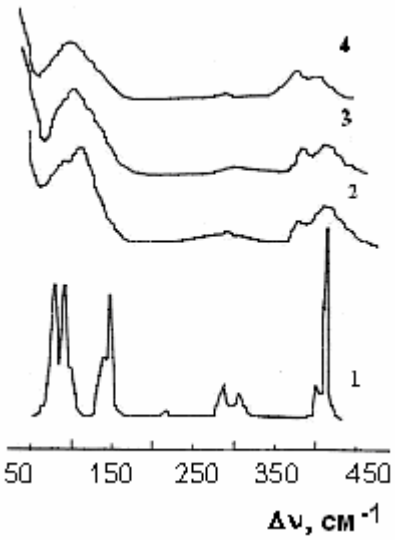

Рис. 2. Спектры КР твёрдого (1), расплавленного (2, 3) и газообразного при высоком давлении (4) $ZrCl_4$ при температуре (°С): 1 – 20, 2 – 453, 3 – 490, 4 – 518.

Это следует, в частности, из анализа спектров КР твёрдого, расплавленного и газообразного тетрахлорида циркония, некоторые из которых в качестве примера приведены на рис. 2. Можно видеть, что в спектрах расплава появляется и с повышением температуры постепенно усиливается полоса вблизи 375 $см^{-1}$, сохраняется также полоса вблизи 100 $см^{-1}$ (частоты их становятся близкими, соответственно, к $\nu_1(A_1)$ = 377 и ν_2 (E) = 98 $см^{-1}$ – самых интенсивных линий в спектре КР тетраэдрических молекул $ZrCl_4$ [1, 2, 6]). По мере нагревания расплава

в спектрах исчезает ряд полос в области частот, характерных для валентных колебаний с участием мостиковых связей Zr - Cl - Zr полимерных цепочек (~ 300, 210 $см^{-1}$) и некоторых низкочастотных деформационных колебаний. Однако даже при самых высоких температурах в спектрах расплава и сжатого газа ещё остаются полосы вблизи 400 и 280 $см^{-1}$, которые относятся к колебаниям валентных связей атомов циркония с концевыми и мостиковыми атомами хлора, соответственно, в молекулах $[ZrCl_4]_2$.

В качестве другого примера можно привести результаты спектроскопических исследований $GaCl_3$, спектры КР которого впервые удалось зарегистрировать во всем температурном интервале существования вещества в расплавленном состоянии: от точки плавления (78 °С) до критической (421 °С, $P_{кр}$=61 атм [9]), а также газообразного (при высоких давлениях) и твёрдого трихлорида.

У трихлоридов алюминия и галлия (представителей элементов IIIA подгруппы Периодической системы) стабильность димерных молекул Al_2Cl_6 и Ga_2Cl_6 существенно выше, чем у тетрахлоридов металлов подгруппы IVБ (Ti, Zr, Hf). Проведённые нами спектроскопические исследования показали, что молекулы Ga_2Cl_6, из которых состоит кристаллический трихлорид [1, 2], в изученном интервале температур (21 – 502 °С) почти полностью, без диссоциации, сохраняются при переходе трихлорида галлия, при его постепенном нагревании, сначала в расплавленное состояние, а затем в сжатый газ (в спектрах КР доминируют полосы этих молекул (рис.3) [1, 2]). При этом наблюдается уменьшение интенсивности и смещение максимумов всех колебательных полос молекул Ga_2Cl_6 (группа симметрии D_{2h}) в область меньших волновых чисел.

Начиная с Т ~ 380 °С в спектрах КР появляются дополнительные колебательные полосы: $\nu_1(A_1') \approx 380$ и $\nu_4(E') \approx 130$ $см^{-1}$ (менее заметно) молекул $GaCl_3$ с группой симметрии D_{3h} [1, 2]. При повышении температуры количество мономерных частиц в расплаве и сжатом под давлением до 100 атм газе трихлорида галлия возрастает, о чём свидетельствует постепенное увеличение относительной интенсивности полос $\nu_1(A_1')$ и $\nu_4(E')$. Более отчетливо изменение соотношения концентраций разных молекул в расплаве и паре по мере нагревания можно проследить на рис. 4 по соотношению интенсивностей колебательных полос $GaCl_3$: $\nu_1(A1') = 380$ $см^{-1}$ и Ga_2Cl_6: $\nu_1(Ag) = 412$ $см^{-1}$. Однако, в условиях проведения эксперимента доля молекул $GaCl_3$ по сравнению с Ga_2Cl_6 всё ещё остается небольшой.

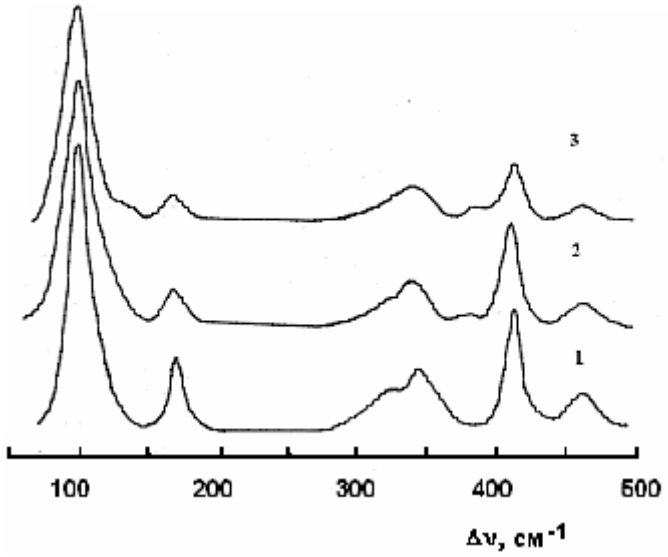

Рис. 3. Спектры КР расплавленного (1, 2) и парообразного (3) трихлорида галлия при температурах Т, °С: 1 – 130; 2 – 380; 3 – 424 ($T > T_{кр}, P_{GaCl_3} > P_{кр}$)

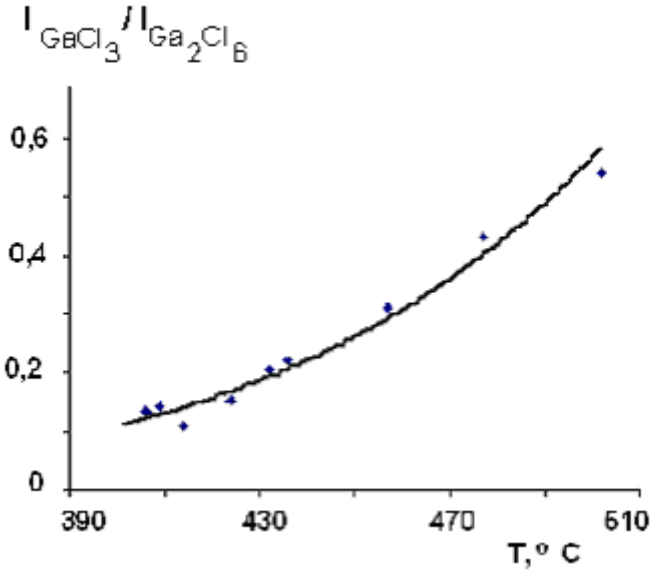

Рис. 4. Изменение соотношения интенсивностей (I) полос КР молекулярных $GaCl_3$ (380 $см^{-1}$) и Ga_2Cl_6 (412 $см^{-1}$) в расплаве и сжатом газе трихлорида галлия в зависимости от температуры

С помощью той же экспериментальной установки (рис. 1а) были зарегистрированы спектры КР пентахлорида фосфора при повышенных температурах и давлениях паров (до 50 атм) [8], что позволило получить новые качественные и количественные сведения, характеризующие процесс его термической диссоциации: $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$.

При использовании установки, показанной схематически на рис. 1б, появляется дополнительная возможность вещественного анализа *in situ* растворов летучих веществ и газов в высокотемпературных солевых расплавах.

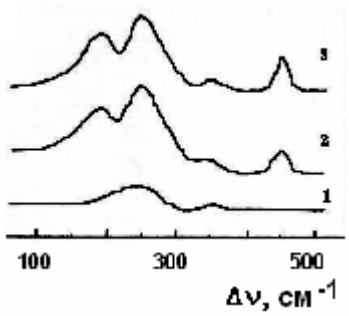

Рис. 5. Спектры КР расплава трихлорида тербия (1) и растворов в нём пентахлорида фосфора (2, 3) при 640 °С (расплав $TbCl_3$ насыщен парами жидкого PCl_5, подогретого до 280 °С (2), 295 °С (3)).

Так, в частности, нами был впервые изучен механизм растворения пентахлорида фосфора в расплавленных трихлоридах лантаноидов. Такие расплавленные смеси могут образовываться в процессах переработки минерального сырья методами хлорной металлургии. О химическом взаимодействии компонентов в бинарных системах $PCl_5 – LnCl_3$ при высоких температурах ранее не было известно. В результате проведённых исследований впервые установлено, что пары пентахлорида фосфора растворяются в расплавленных трихлоридах РЗМ не по физическому (растворение молекул PCl_5 или $PCl_3 + Cl_2$), а преимущественно по химическому механизму, поскольку при высоких (10 – 15 атм) давлениях паров PCl_5, насыщающих расплав, в спектрах жидкой фазы кроме полос растворителя ($TbCl_3$) появляются линии комплексных катионов $[PCl_4]^+$ (T_d): $\nu_1(A_1)$ – 455, $\nu_2(E)$ – 186 и $\nu_4(F_2)$ – 250 $см^{-1}$ (рис. 5), а колебательных полос молекул PCl_5 , PCl_3 и Cl_2 [1, 2, 8] не обнаружено. Расчётами показано

[1, 2], что тетраэдрический катион $[PCl_4]^+$ должен иметь в спектре комбинационного рассеяния света ещё одну активную малоинтенсивную полосу $\nu_3(F_2)$ – 655 $см^{-1}$ трижды вырожденного валентного антисимметричного колебания. В условиях наших экспериментов эта полоса не наблюдалась. Рис. 5 отражает лишь активную часть спектра.

4. Заключение

Примеры проведённых исследований показывают широкие возможности, которые открывает КР спектроскопия для проведения вещественного анализа in situ и контроля хода процессов и реакций, протекающих при нестандартных условиях – высоких температурах и давлениях паров.

Литература

1. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
2. Brooker M.H., Papatheodorou G.N. Vibrational spectroscopy of molten salts and related glasses and vapors //Advances in Molten Salt Chemistry. Amsterdam, Oxford et al.: Elsevier, 1983. V.5. P.26 – 184.
3. Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б., Стрекаловский В.Н. Исследование методом КР-микроспектроскопии продуктов окисления $FeCl_2$ жидким хлором в плавах с хлоридами одно- и двухвалентных металлов //Аналитика и контроль. 2003. Т.7, № 3. С.227 – 230.
4. Букалов С.С. Опыт применения рамановских (КР) спектрометров “Horiba Jobin Yvon” // Аналитика и контроль. 2007. Т.11, № 1. С. 61 – 63.
5. Леко В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. 166 с.
6. Салюлев А.Б., Корнякова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния расплавленного и парообразного тетрахлорида циркония // Расплавы. 1994. № 2. С. 60 – 64.
7. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния твёрдого, расплавленного и газообразного тетрахлорида гафния // Расплавы. 1995. № 3. С. 58 – 61.
8. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллического, расплавленного и газообразного пентахлорида фосфора // Проблемы спектроскопии и спектрометрии / Межвуз. сборник науч. трудов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2008. Вып. 24. С.45 – 50.
9. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчёта): Справочник СПб.: Химия, 1996. 312 с.

Статья поступила в редакцию 08.06.2009

Салюлев Александр Борисович
к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН (620219. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22)
тел.(343)3-623-370, e-mail: Salyulev@ihte.uran.ru

Закирьянова Ирина Дмитриевна
к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН (620219. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22)
тел.(343)3-623-370, e-mail:V.Kochedykov@ihte.uran.ru

Хохлов Владимир Антонович
д.х.н., заведующий лабораторией расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН
(620219, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22)
тел.(343)3-623-258, e-mail:V.Khokhlov@ihte.uran.ru

Raman spectroscopy of highly volatile halides in condensed and gaseous states at elevated temperatures and vapour pressures

A.B. Salyulev, I.D. Zakiryanova, V.A. Khokhlov

The technique was developed for *in situ* Raman spectroscopic investigation of the processes and reactions at elevated temperatures and vapour pressures. Its performance is demonstrated by the example of the Raman spectra of some highly volatile chlorides being in different states of aggregation.
Keywords: Raman spectroscopy, halides.