

005044603

На правах рукописи

МИХАЛЕВА Маргарита Викторовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ГАЛЛИЯ
И ВОЛЬФРАМА В ОКСИДНОХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ
МЕТОДАМИ ИК И ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

24 МАЙ 2012

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор химических наук,
Хохряков Александр Александрович

Официальные оппоненты:

Бухтояров Олег Иванович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Курганский
государственный университет»,
профессор кафедры физической и
прикладной химии

Маслов Сергей Владимирович,
кандидат химических наук, доцент,
ФГФЦУ ВПО «Уральский
федеральный университет имени
первого Президента России
Б.Н.Ельцина, доцент кафедры общей
химии и природопользования

Ведущая организация:

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук

Защита состоится «8» июня 2012 года в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу:
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан «4» мая 2012 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев
Андрей Николаевич

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Высокотемпературные солевые расплавы представляют большой интерес при разработке новых методов рафинирования и получения изделий из вольфрама. Несмотря на детальное изучение процессов электровосстановления ионов вольфрама из галогенидных и оксидногалогенидных расплавов остается много нерешенных вопросов, связанных с определением валентных форм вольфрама и строения его комплексных группировок в расплавленных средах. Такие же проблемы возникают при рассмотрении растворов хлоридных и оксидных соединений галлия в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Разработка технологий переработки ядерных материалов, содержащих галлий, требует знания строения и свойств растворов его соединений в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Свой вклад в изучение процессов комплексообразования ионов галлия и вольфрама в оксиднохлоридных расплавах вносят методы отражательно-абсорбционной электронной спектроскопии (ОАЭС) и ИК спектроскопии испускания. Необходимо отметить, что солевые расплавы, содержащие комплексные ионы галлия поглощают свет в УФ-области и не могут быть измерены классическим методом электронной спектроскопии поглощения из-за сильного рассеяния света стенками оптических ячеек. В примененном методе ОАЭС, в котором рассеяние света происходит только на одной границе раздела расплав-подложка, рассеяние света сведено к минимуму. Это создает условия регистрации электронных спектров соединений р-элементов, имеющих свои полосы поглощения в УФ-области.

При исследовании электронных спектров р- и d- элементов в расплавленных хлоридах щелочных металлов приходится неизбежно сталкиваться с продуктами реакции обменного разложения $4Cl^- + O_2 \rightarrow 2O^{2-} + 2Cl_2$, в результате которой ионы поливалентных металлов выступают акцепторами ионов кислорода, а молекулярный хлор растворяется в

хлоридных расплавах. Эти процессы приводят к образованию в хлоридных расплавах оксохлоридных комплексных группировок ионов галлия, вольфрама и растворов молекулярного хлора. Для решения проблемы определения продуктов этих реакций были использованы методы ОАЭС и ИК спектроскопии испускания.

Цель диссертационной работы. Методами электронной спектроскопии изучить продукты реакции обменного разложения с участием ионов галлия в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Установить тип и симметрию структурных единиц, которые образуют ионы галлия и молекулярный хлор в расплавленных галогенидах щелочных металлов.

Измерить ИК и электронные спектры комплексных группировок ионов вольфрама различных степеней окисления в оксидохлоридных расплавах при различных отношениях ионов кислорода к ионам вольфрама. Из спектральных данных определить координационные числа, состав координационной сферы и симметрию комплексных группировок ионов вольфрама в расплавленных оксидохлоридных средах.

Научная новизна. Получены спектральные характеристики комплексных группировок ионов трехвалентного галлия, четырех, пяти и шестивалентных ионов вольфрама в оксидохлоридных расплавах и растворах молекулярного хлора в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

Показано, что молекулярный хлор растворим в хлоридах щелочных металлов в виде двух ионных изомеров Cl_3^- (D_{3h} и C_{3v}) и в молекулярной форме Cl_2 ($D_{\infty h}$). Из спектральных характеристик установлены координационные числа, состав координационной сферы и симметрия комплексных группировок ионов галлия и вольфрама в хлоридных и оксидохлоридных расплавах. Найдено, что в расплавленных хлоридах щелочных металлов состав координационной сферы комплексных группировок ионов вольфрама зависит от отношения ионов кислорода к ионам вольфрама.

Практическая значимость. ИК и электронные спектры хлоридных и оксидохлоридных расплавов, содержащих ионы галлия и вольфрама,

являются новыми данными, которые дополняют известные физико-химические характеристики этих систем. Полученные сведения по составу, координационному числу и симметрии комплексных группировок ионов галлия и вольфрама в расплавленных хлоридных средах найдут применение при объяснении их физико-химических и транспортных свойств.

Информация о микроструктуре расплавов составит основу для построения и проверки моделей изученных ионных расплавов.

На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментальных исследований спектральных характеристик оксидногалогенидных расплавов, содержащих ионы галлия и вольфрама различных степеней окисления и растворов молекулярного хлора.
2. Оценка состава координационной сферы и симметрии комплексных группировок ионов галлия и вольфрама в оксидногалогенидных расплавах.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались на XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 2004г.; XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2004г.; VII российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2004 г.; на конференции «Современные аспекты электрокристаллизации металлов», Екатеринбург, 2005г.; XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2011г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы, изложена на 107 страницах, включая 32 рисунка и 13 таблиц. Список литературы составляет 104 наименования.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулирована цель исследования, определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приводится литературный обзор по спектральным методам исследования высокотемпературных расплавов. Изложены методы и техника регистрации инфракрасных и электронных спектров оксидногалогенидных расплавов.

Для определения структурных единиц галогенидных и оксидногалогенидных расплавов, содержащих ионы р и d элементов различных степеней окисления, нами были использованы методы ИК спектроскопии испускания и отражательно-абсорбционной электронной спектроскопии (ОАЭС).

ИК-спектры испускания изучаемых расплавов регистрировались на высокотемпературной оптической установке, включающей в себя двухлучевой инфракрасный спектрофотометр "SPECORD M-80", оптическую ячейку, терморегулируемую печь, вакуумную и регулируемую газовую систему.

Электронные спектры поглощения регистрировались на оптической установке созданной на базе отечественного спектрофотометра СФ-8 в интервале длин волн 180-2500 нм в регулируемой газовой атмосфере до температуры порядка 1200К. Конструкция оптической установки построена так, что оптическое окно ячейки не контактирует с расплавленной средой и вынесено в охлаждаемую водой зону, что позволяет проводить регистрацию электронных спектров поглощения агрессивных в химическом отношении расплавов.

Во второй главе методом ОАЭС (отражательно-абсорбционная электронная спектроскопия) в диапазоне 240-400 нм измерены электронные спектры растворов молекулярного хлора в расплавах 2CsCl-NaCl , KCl-NaCl , CsCl . Полученные спектрограммы представлены на рис.1. Известно, что молекулярный хлор в интервале 200-400 нм имеет единственную

симметричную полосу поглощения с максимумом на 330 нм, отвечающую переходу ${}^3\Pi_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$.

В расплаве NaCl-KCl (рис.1.1) в диапазоне 270-320 нм было выделено два максимума поглощения, которые были отнесены к разрешенным синглет-синглетным переходам в трехатомной линейной группировке Cl_3^- с симметрией D_{oh} (см. табл.1). Приведенные на рис.1. электронные спектры поглощения более адекватны известным спектрам тригалоидных ионов Cl_3^- .

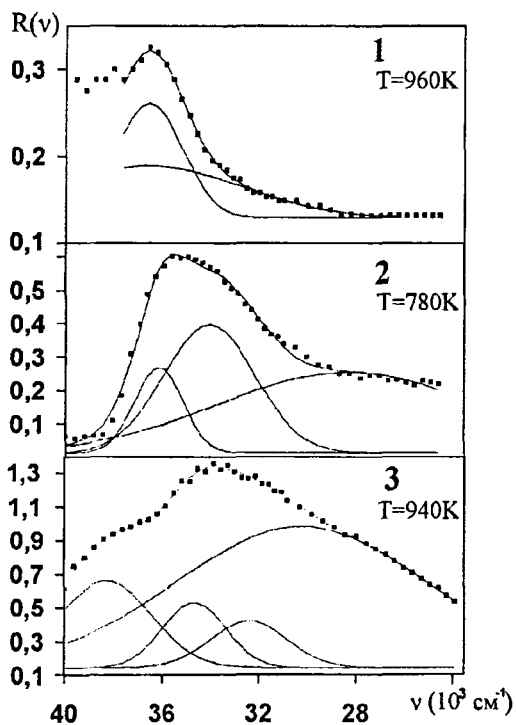


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов молекулярного хлора в расплавах: 1. NaCl-KCl, 2. 2CsCl-NaCl, 3. CsCl

Таблица 1. Максимумы полос поглощения в нм (см^{-1}) группировок Cl_3^- и Cl_2 в некоторых расплавах галогенидов щелочных металлов

D_{oh}	NaCl-KCl	2CsCl-NaCl	CsCl	C_{ov}
-----	-----	-----	257(38910)	$^1\Pi$
$^1\Sigma_u^+$	274 (36496)	276 (36232)	284(35210)	$^1\Sigma^+$
$^1\Pi_u$	294 (34015)	292(342470)	304(32895)	$^1\Pi$
$^3\Pi_u^+$	-----	335(29850)	342(29240)	-----
Тип частиц	Cl_3^-	$\text{Cl}_3^-, \text{Cl}_2$	$\text{Cl}_3^-, \text{Cl}_2$	

Наиболее коротковолновая полоса поглощения с максимумом на 274 нм приписана к электронному переходу $\sigma_g \rightarrow \sigma_u^*$, а полоса поглощения на 294 нм к $\pi_g \rightarrow \sigma_u^*$.

Введение в расплав 2CsCl-NaCl навесок солей, насыщенных хлором, приводит к более сложной спектральной картине, чем это наблюдалось в предыдущем случае. Разложение данной спектрограммы на гауссовские компоненты приводит к выделению трех максимумов. Первые два максимума на 276 и 292 нм были отнесены, соответственно, к спектральным переходам $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ и $\pi_g \rightarrow \sigma_u$ в трехатомной группировке Cl_3^- симметрии D_{oh} . Третий максимум на 335 нм со значительно большей полушириной полосы поглощения обусловлен присутствием в расплаве молекулярного хлора, отвечающего за переход $^3\Pi_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$. Возможность выделения этой полосы поглощения связано с большей растворимостью молекулярного хлора в расплаве 2CsCl-NaCl по сравнению с расплавом KCl-NaCl.

Разложение спектрограммы раствора CsCl- Cl_2 на гауссовские компоненты уже дает четыре максимума в диапазоне длин волн 240-400 нм. Дополнительная слабоинтенсивная полоса поглощения в области 257 нм, отнесена к электронному переходу $\sigma_{1-} \sigma^*$ в группировке Cl_3^- симметрии C_{ov} . Для ионов симметрии D_{oh} этот переход запрещен по симметрии. Отсюда

следует, что два последующих максимума поглощения на 284 и 304 нм отвечают электронным переходам в трехатомной группировке Cl_3^- с симметрией как C_{ov} , так и D_{oh} . Четвертая полоса поглощения на 341 нм по аналогии с предыдущей системой $2\text{CsCl}-\text{NaCl}$ была отнесена к поглощению молекулярного хлора.

Как видно из рисунков, спектральные кривые имеют сложную форму и зависят от катионного состава. С увеличением размера катиона, спектрограммы растворов испытывают батохромный сдвиг в ряду расплавов $\text{NaCl} - \text{KCl} \rightarrow 2\text{CsCl} - \text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$, которое обусловлено уменьшением взаимодействия между атомами хлора в ионной группировке Cl_3^- , что приводит к увеличению расстояния связи $R_{\text{Cl}-\text{Cl}}$. По сути значения энергий электронных переходов становится диагностическим параметром размеров линейной трехатомной группировки Cl_3^- .

В третьей главе содержатся результаты экспериментальных исследований комплексообразования растворов GaCl_3 и Ga_2O_3 в расплавленных смесях галогенидов щелочных металлов.

Как видно из рис. 2, спектрограммы расплавов, содержащих ионы галлия, имеют две группы полос поглощения: в области I (200-240) нм и в области II (270-400) нм, интенсивности у которых меняются со временем антибатно.

Наблюдаемые максимумы в области II отвечают электронным переходам в трехатомной группировке Cl_3^- как с симметрией D_{oh} , так и C_{ov} , молекулярный хлор появляется в данной системе в следствии реакции обменного разложения $4\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^{2-} + 2\text{Cl}_2$.

В области I первые две полосы поглощения $t_1 \rightarrow t_2^*$ и $t_1 \rightarrow a_1^*$ вызваны электронными переходами с несвязывающей МО лиганда на антисвязывающие МО, образуемые атомными орбиталями непереходного металла и лиганда в комплексных группировках GaCl_4^- симметрии T_d . Такие переходы представлены в табл. 2.

Введение в хлоридный расплав NaCl-KCl фторида натрия приводит к гипсохромному сдвигу электронных полос поглощения комплексных группировок ионов галлия (см. рис.2 и табл.2). Величина сдвига не превышает 2000 см^{-1} . Это позволяет предположить, что в расплаве NaCl-KCl-NaF ионы галлия образуют комплексные группировки GaF_4^- симметрии T_d .

Ионы галлия в хлоридных расплавах являются акцепторами ионов кислорода, чтобы выделить характерные полосы поглощения оксохлоридных комплексов галлия были измерены электронные спектры Ga_2O_3 в тех же расплавах хлоридов щелочных металлов, которые использовали ранее как растворители для GaCl_3 . Максимумы полос поглощения спектров оксидгалогенидных расплавов, содержащих ионы Ga^{3+} , представлены в табл.3.

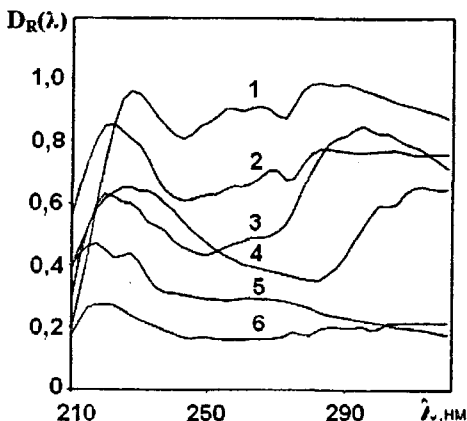


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов GaCl_3 в хлоридных расплавах: 1- NaCl -KCl, $T = 953\text{K}$; $[\text{GaCl}_3] = 0,12 \cdot 10^{-4}$ мол.д, 2- CsCl NaCl-KCl, $T = 765 \text{ K}$; $[\text{GaCl}_3] = 1,85 \cdot 10^{-4}$ мол.д, 3- CsCl, $T = 945 \text{ K}$; $[\text{GaCl}_3] = 0,64 \cdot 10^{-4}$ мол.д, 4- KCl, $T = 1060 \text{ K}$, $[\text{GaCl}_3] = 2,49 \cdot 10^{-4}$ мол.д; 5- LiCl-KCl, $T = 635 \text{ K}$, $[\text{GaCl}_3] = 3,92 \cdot 10^{-4}$ мол.д; 6- NaCl-KCl-NaF, $T = 953 \text{ K}$, $[\text{GaCl}_3] = 7,06 \cdot 10^{-4}$ мол.д

В расплавленной системе $Ga_2O_3 - KCl$ удалось зафиксировать ожидаемое увеличение числа полос поглощения из-за образования в ней оксидногалогенидных комплексов галлия (см. табл.3) Отсутствие схожих полос поглощения в расплавах $CsCl$ и $LiCl-KCl$ связано с низкой растворимостью оксида галлия в этих расплавах.

Таблица 2. Энергии электронных переходов в комплексах $Ga\Gamma_4^-$ ($\Gamma=Cl, F$) и Cl_3^- в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах в $см^{-1}$

Расплавы	Т, К	$Ga\Gamma_4^-$		Cl_3^-	
		$t_1 \rightarrow t_2^*$	$t_1 \rightarrow a_1^*$	$\sigma_2 \rightarrow \sigma^*$	$\pi_2 \rightarrow \sigma^*$
$CsCl$	945	45 455	44 444	34 843	33 898
KCl	1060	44 444	43 103	33 330	32 154
$KCl-NaCl$	953	44 052	-----	35 714	34 722
$CsCl-KCl-NaCl$	765	45 455	44 053	35 461	33 330
$LiCl-KCl$	635	46 512	44 444	-----	-----
$NaCl-KCl-NaF$ При $F/Ga = 30$	953	45 874	44 444	-----	-----
$NaF-LiF$	950	> 47 000	45 455	-----	-----

Таблица 3. Энергии электронных переходов в комплексах $GaO\Gamma_3^{2-}$ ($\Gamma=Cl, F$) в расплавленных хлоридах щелочных металлов и в расплавленной смеси $NaCl-KCl-NaF$

Расплавы	Т, К	Максимумы полос поглощения, $см^{-1}$		
$CsCl$	945	46 296	45 045	-----
KCl	1060	45 045	43 478	41 667
$LiCl-KCl$	635	47 170	42 194	-----
$NaCl-KCl-NaF$	953	46 511	45 045	44 053

В четвертой главе методами ИК спектроскопии испускания и отражательно-абсорбционной электронной спектроскопии проведено исследование комплексов вольфрама разных степеней окисления в расплавах $\text{CsCl}-(\text{NaCl})-\text{Cs}_2\text{WCl}_6$ и $\text{CsCl}-(\text{NaCl})-\text{Cs}_2\text{WCl}_6-\text{WO}_3$ при отношении $\text{O}/\text{W}=0$ и 1.

Для оценки структурных единиц ионов вольфрама в хлоридных расплавах были использованы метод ИК спектроскопии поглощения для твердых растворов и метод ИК спектроскопии испускания для расплавленных растворов. ИК-спектры поглощения плавов $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{WCl}_6-\text{WO}_3$ ($\text{O}/\text{W} = 0$ и 1) получали методом спрессованных таблеток. Полученные спектры представлены на рис. 3, а данные максимумов полос поглощения сведены в табл. 4.

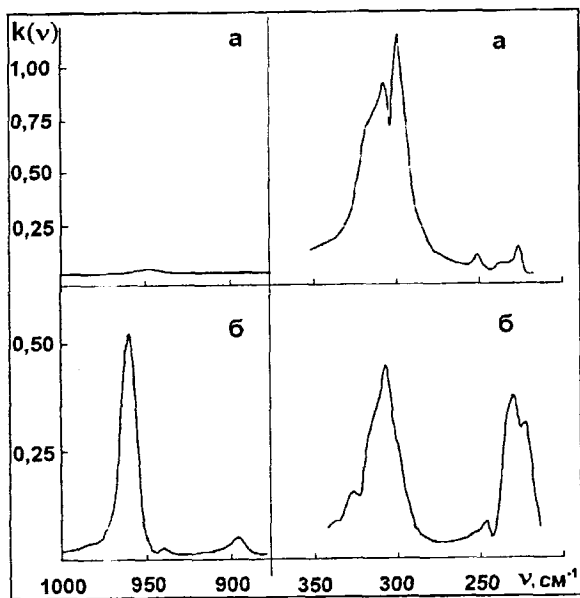


Рис. 3. ИК спектры поглощения плавов $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{WCl}_6-\text{WO}_3$

(а) отношение $\text{O}/\text{W}=0$

(б) отношение $\text{O}/\text{W}=1$

Сравнение частот колебаний системы CsCl-Cs₂WCl₆ (рис. 3а) с литературными данными позволило установить наличие в системе комплексной группировки WCl₆²⁻, принадлежащей к точечной группе O_h. Наряду с частотами колебаний октаэдрического комплекса WCl₆²⁻ в этой системе регистрируются частоты колебаний, характерные для оксохлоридного комплекса WOCl₅²⁻ с симметрией C_{4v} (табл.4).

Таблица 4. Частоты колебаний плавов CsCl-Cs₂WCl₆- WO₃ (O/W = 0 и 1) и их отнесение

Максимумы полос поглощения, см ⁻¹		Отнесение	Группировка
O/W = 0	O/W = 1		
957	958	$\nu_1(A_1)$	[WOCl ₅] ²⁻
	932	$3\nu_8(E)$	[WOCl ₅] ²⁻
	896	$\nu_{as}(W-O-W)$	[W ₂ OCl ₁₀] ⁴⁻
	327	$\nu_4(A_{1u})$	[W ₂ OCl ₁₀] ⁴⁻
313	313	$\nu_8(E)$	[WOCl ₅] ²⁻
306	307	$\nu_2(A_1)$	[WOCl ₅] ²⁻
299	300	$\nu_3(F_{1u})$	WCl ₆ ²⁻
253	248	$\nu_2(E_g)$	WCl ₆ ²⁻
	231	$\nu_9(E)$	[WOCl ₅] ²⁻
	223	$\nu_1(A_{1g})$	[W ₂ OCl ₁₀] ⁴⁻

Для данной точечной группы имеется 11 нормальных колебаний, которые разделяются на типы 4A₁, 2B₁, B₂ и 4E₁, из них в ИК спектре активны колебания A₁ и E, все колебания активны в спектре КР. Особенностью спектральной картины плава CsCl-Cs₂WCl₆-WO₃ при отношении O/W=0 является присутствие частоты колебания $\nu_2(E_g)$ запрещенной в группе O_h (рис. 3а, табл. 4). Обнаружение в плаве некоторой доли оксохлоридных соединений пентавалентного вольфрама обусловлено

влиянием примесного кислорода, попадающего в хлоридный расплав во время синтеза гексахлорвольфрамата цезия.

ИК спектры поглощения плава $\text{CsCl-Cs}_2\text{WCl}_6\text{-WO}_3$ с отношением $\text{O/W}=1$ приведены на рисунке 3.б., а данные по частотам колебаний в табл. 4. Нами было сделано отнесение найденных частот колебаний к комплексным группировкам WOCl_5^{2-} и $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$. ИК спектроскопия позволяет надежно разделить двухядерные группировки от одноядерных. Так колебания связи W-O в группировке WOCl_5^{2-} находятся в области $950\text{-}970\text{ см}^{-1}$, а колебания связи W-O-W в области $870\text{-}890\text{ см}^{-1}$. Частоты колебания ν_4 (A_{1u}) двухядерной группировки $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ значительно отличается от частот колебаний ν_8 (E) одноядерной группировки WOCl_5^{2-} . Для комплекса $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ с симметрией близкой к D_{4h} в ИК спектрах активны колебания B_2 и E_1 , колебания A_1 , E_2 и E_3 – в спектре КР. Зарегистрированный спектр на рис.3. является суперпозицией двух комплексных группировок WOCl_5^{2-} и $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$.

В ИК-спектрах излучения всех расплавленных систем независимо от отношения O/W регистрируются четыре частоты колебания, соответствующие колебаниям связи W-O и W-O-W в оксидохлоридных группировках вольфрама WOCl_5^{2-} и $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ (табл.5) Отметим появление двух новых частот колебаний в диапазоне $790\text{-}850\text{ см}^{-1}$, которые отсутствовали в спектрах плавов. Эти частоты колебаний отнесены к двум

Таблица 5. Значения частот колебаний в спектрах образцов с отношением $\text{O/W}=0$ и 1, снятых в расплавах галогенидов цезия

Расплав	Частоты колебаний, см^{-1}			
	$\text{CsCl-Cs}_2\text{WCl}_6$	960	896	848
$\text{CsCl-Cs}_2\text{WCl}_6\text{-WO}_3$ $\text{O/W}=1$	940	885	832	800
$\text{CsCl-Cs}_2\text{WO}_4$	--	--	840	795
Тип частиц	WOCl_5^{2-}	$[\text{W}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$	WO_4^{2-}	

компонентам расщепленной частоты колебания ν_3 (F_2) тетраэдрического оксоиона WO_4^{2-} . Действительно, ИК-спектры излучения разбавленных растворов Cs_2WO_4 в расплавленном хлориде цезия дают две ИК-активные частоты колебания на 840 и 795 см^{-1} . Расщепление $\nu_3(F_2)$ указывает на понижение симметрии тетраэдрического иона WO_4^{2-} до C_{3v} . Причина расщепления, по-видимому, вызвана сферически несимметричным окружением иона WO_4^{2-} полем катионов цезия. Появление в расплавах шестивалентного вольфрама связано с процессами окисления $W(IV)$ и $W(V)$ примесным молекулярным кислородом, который десорбируется с холодных частей измерительной ячейки во время эксперимента. Этим обусловлено и уменьшение интенсивности полос излучения ν_1 (A_1) группировки $WOCl_5^{2-}$ и ν_{as} - $W_2OCl_{10}^{4-}$ со временем и увеличение интенсивности полос излучения оксоиона WO_4^{2-} .

Модели комплексных группировок ионов $W(VI)$, $W(V)$, $W(IV)$ в оксидногалогенидных расплавах представлены на рис. 4.

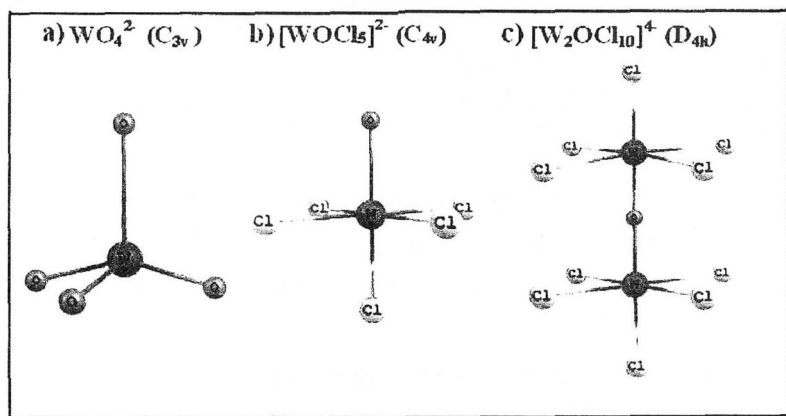


Рис.4. Модели комплексных группировок $W(VI)$, $W(V)$, $W(IV)$ в оксидногалогенидных расплавах

Электронные спектры поглощения Cs_2WCl_6 в расплавах $CsCl$ и $CsCl-NaCl$ с соотношением $O/W=0$ представлены на рис. 5.а-б, а их максимумы полос поглощения в табл.б. Как видно из рисунка, электронные спектры

поглощения вольфрамсодержащих хлоридных расплавов представляет собой суперпозицию полос поглощения, отвечающих присутствию в расплавах нескольких типов комплексных группировок. Во-первых, это комплексы WCl_6^{2-} с симметрией O_h , их максимумы полос поглощения близки к соответствующим значениям этих полос в других системах.

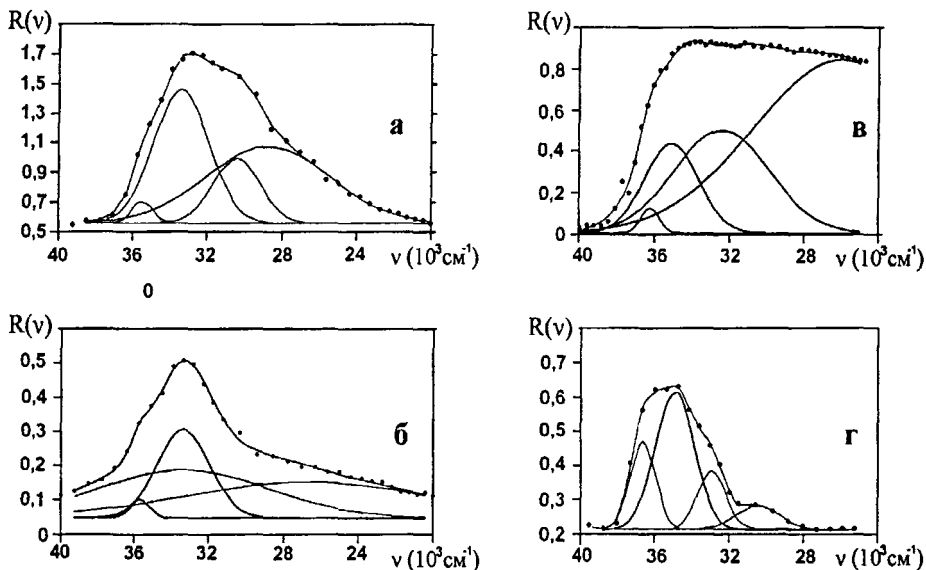


Рис.5. Электронные спектры поглощения $CsCl-(NaCl)-Cs_2WCl_6-WO_3$ с отношениями $O/W=0$ (а, б) и 1 (в, г) в расплавах $CsCl$ при $T=940K$ (а, в) и $2CsCl-NaCl$ при $780K$ (б, г)

Основным термом иона $W(IV)$ (d^2 -конфигурация) при октаэдрическом окружении является $^3T_{1g}$. При этом ожидается три электронных перехода. Переход $^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$ был установлен для комплекса WCl_6^{2-} в области 18519 cm^{-1} в $CsCl$ и 17857 cm^{-1} в $2CsCl-NaCl$ (табл. 6). Переход $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$ является двухэлектронным, он маловероятен. Этот переход экспериментально не проявляется. Третий переход $^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ попадает в область полосы переноса заряда лиганд-металл (СПЗЛМ) Отметим, что широкая

асимметричная полоса поглощения в области 18500 см^{-1} является суперпозицией полос поглощения двух комплексных группировок WCl_6^{2-} и $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$.

Таблица 6. Энергии электронных переходов $\text{CsCl}(\text{NaCl})\text{-Cs}_2\text{WCl}_6$ ($\text{O/W}=0$ и 1) в расплавленных галогенидах щелочных металлов

Переход	Энергия, см^{-1}		Тип комплекса
	CsCl	2CsCl-NaCl	
Отношение $\text{O/W} = 0$			
СПЗЛМ	35 211	35 587	WCl_6^{2-}
	33 784	33 445	WOCl_5^{2-}
	-----	32 787	WOCl_5^{2-}
	30 960	-----	WCl_6^{2-}
	26 810	27 397	WOCl_5^{2-}
$^3\text{T}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$	18 519	17 857	WCl_6^{2-}
$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2u}$			$\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$
$^2\text{B}_2 \rightarrow ^2\text{B}_1$	15 175	15 385	WOCl_5^{2-}
$^2\text{B}_2 \rightarrow ^2\text{E}$	14 245	13 158	WOCl_5^{2-}
Отношение $\text{O/W} = 1$			
СПЗЛМ	35 398	36364	WOCl_5^{2-}
	-----	34783	WOCl_5^{2-}
	33 898	33003	WOCl_5^{2-}
	31104	30211	$\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$
	26 560	24 390	WOCl_5^{2-}
$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2u}$	18 519	20 833	$\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$
$^2\text{B}_2 \rightarrow ^2\text{B}_1$	15 152	18 182	WOCl_5^{2-}
$^2\text{B}_2 \rightarrow ^2\text{E}$	14 286	14 706	WOCl_5^{2-}

Спектры в ультрафиолетовой области были подвергнуты разложению на гауссовские компоненты, это позволило выделить две полосы переноса

заряда комплексных группировок WCl_6^{2-} (рис.5.а,б), их значения приведены в табл.6.

Оставшиеся полосы поглощения были отнесены к электронным переходам в оксохлоридных комплексах $WOCl_5^{2-}$ симметрии C_{4v} . Необходимо отметить, что терм T_{2g} расщепляется на термы $E+B_2$, а терм E_{2g} на A_1+B_1 . Основное состояние описывается термом B_2 . Возможны три электронных перехода $B_2 \rightarrow E$, $B_2 \rightarrow B_1$ и $B_2 \rightarrow A_1$. Обычно третий переход перекрывается спектром переноса заряда и не наблюдается (рис. 5, 6, табл. 6).

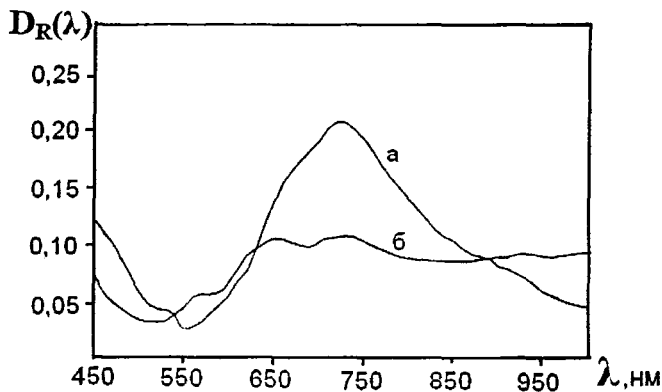


Рис.6. Электронные спектры поглощения - CsCl-(NaCl)-Cs₂WCl₆ (O/W = 0) в расплавах: (а) CsCl; [W]=4,48*10⁻⁴ моль.д., T=940K, (б) 2CsCl-NaCl, [W]=4,25*10⁻⁴ моль.д., T=780K

В электронных спектрах поглощения расплава CsCl-Cs₂WCl₆-WO₃ при отношениях O/W = 1 имеются полосы поглощения, которые ранее наблюдались для $WOCl_5^{2-}$. Новые найденные полосы поглощения были отнесены к оксохлоридному комплексу четырехвалентного вольфрама. Их значения хорошо согласуются с электронными переходами, которые наблюдались для комплексов $W_2OCl_{10}^{4+}$ (рис.5, в, г, а также рис.6, табл. 6).

Закключение

В результате работы получены следующие основные научные и практические результаты.

1. Из УФ - электронных спектров поглощения растворов молекулярного хлора в расплавах NaCl-KCl, 2CsCl-NaCl и CsCl установлено образование в растворах изомерных группировок Cl_3^- с симметрией $D_{\text{сфн}}$ и $C_{\text{сфв}}$. По мере увеличения концентрации хлора в хлоридных расплавах, последний начинает растворяться в молекулярной форме.

2. Найдено, что батохромное смещение полос поглощения растворов хлора в зависимости от катионного состава в ряду расплавов NaCl-KCl \rightarrow 2CsCl-NaCl \rightarrow CsCl обусловлено уменьшением взаимодействия между атомами хлора в ионных группировках Cl_3^- , что приводит к увеличению расстояний $R_{\text{Cl-Cl}}$ в изомерах Cl_3^- .

3. Получены электронные спектры поглощения растворов $GaCl_3$ и Ga_2O_3 в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах щелочных металлов. Из спектральных данных найдено, что основными структурными единицами растворов являются комплексные группировки $GaGa_4^-$ (Cl, F) симметрии T_d и $GaOG_3^{2-}$ симметрии C_{3v} .

4. Из спектральных данных установлено, что в расплаве CsCl- Cs_2WCl_6 при отношении O/W=0 существуют комплексные группировки четырёхвалентного вольфрама - WCl_6^{2-} с симметрией O_h . Оксохлоридные комплексы пятивалентного вольфрама - $WOCl_5^{2-}$ с симметрией C_{4v} появляются в результате окислительной реакции W (IV) с примесным кислородом.

5. Найдено, что в хлоридных расплавах с отношением O/W=1 присутствуют двудерные комплексные группировки $[W_2OCl_{10}]^{4-}$ с симметрией D_{4h} и одноцентровые - $[WOCl_5]^{2-}$ с симметрией C_{4v} . Во всех исследованных хлоридных расплавах присутствуют анионы WO_4^{2-} с симметрией C_{3v} .

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. А.А. Хохряков, М.В. Михалева, В.В., Смоленский, А.Г. Осипенко, А.В. Бычков. Электронные спектры поглощения растворов GaCl_3 и Ga_2O_3 в хлоридно-фторидных расплавах // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 5. С. 434-436.
2. А.А. Хохряков, М.В. Михалева, А.М. Молчанов, Д.А. Данилов. ИК-спектры системы $\text{CsCl-Cs}_2\text{WCl}_6\text{-WO}_3$ при различных отношениях O/W в твердом и расплавленном состояниях // Расплавы. 2006. № 1. С. 59-64.
3. А.А. Хохряков, М.В. Михалева, А.М. Молчанов. Электронные спектры поглощения молекулярного хлора в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Журнал неорганической химии. 2007. Т.52. № 10. С. 1705-1708.
4. А.А. Хохряков, М.В. Михалева, Д.А. Данилов, А.М. Молчанов. Комплексообразование ионов вольфрама в оксохлоридных расплавах по данным электронной и ИК спектроскопии // Расплавы. 2009. № 2. С. 68-74.
5. А.А. Хохряков, М.В. Михалева. ИК- и электронные спектры оксидногалогенидных вольфрамсодержащих расплавов // Тезисы докладов XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 2004.С. 72-73.
6. А.А. Хохряков, М.В. Михалева. Электронные спектры поглощения растворов GaCl_3 и Ga_2O_3 в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Тезисы докладов XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 2004. С. 74-76.
7. А.А. Хохряков, М.В. Михалева. Исследование растворов соединений вольфрама и никеля в расплавах хлоридов щелочных металлов методами ИК спектроскопии и ОАЭС // Труды VII Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2004 .С. 50-51.

8. А.А. Хохряков, М.В. Михалева. Строение галогенидных и оксидногалогенидных расплавов, содержащих ионы никеля вольфрама и галлия // Труды XI российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2004. Т.3. С.25-30.

9. А.А. Хохряков, М.В. Михалева. Электронные спектры поглощения растворов хлоридов и оксидов галлия и никеля в расплавах хлоридов щелочных металлов // «Современные аспекты электрокристаллизации металлов». Екатеринбург, 2005. С.94.

10. А.А. Хохряков, М.В. Михалева. Строение оксиднохлоридных расплавов, содержащих ионы вольфрама W(IV), W(V) и W(VI) по данным электронной и ИК спектроскопии // «Современные аспекты электрокристаллизации металлов», Екатеринбург, 2005. С.95.

11. М.В. Михалева. Исследование комплексообразования ионов вольфрама в оксиднохлоридных расплавах методами ИК и электронной спектроскопии // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2011. Т.3. С.20-23.

Отпечатано 100 экз.
Оперативная полиграфия “Копирус”
адрес: г. Екатеринбург, ул. Белореченская 17/1