

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Д 66

P6-88-633 e

В.П.Доманов, Ким У Зин, С.С.Бердоносков*,
И.А.Копылова*, В.Я.Лебедев

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОДНЫХ ОКСИХЛОРИДОВ $ZrOCl_2$
И $HfOCl_2$ ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ
ИХ СВОЙСТВ

Направлено в "Журнал неорганической химии"

*Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

В литературе неоднократно сообщалось о получении безводных оксихлоридов циркония и гафния. Так, в работе /1/ для синтеза MOCl_2 ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) использовали взаимодействие твердых MCl_4 и Sb_2O_3 при $180-320^\circ\text{C}$ в слабом токе хлора. Конечный продукт содержал, по мнению авторов этой работы, 6 - 8% примесей MO_2 и Sb_2O_3 . Для Zr в продукте реакции, возможно, имеется примесь $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, образующегося при термическом разложении ZrOCl_2 /2/ /аналогичное соединение гафния не обнаружено/. ZrOCl_2 синтезирован путем термического разложения комплекса $\text{Zr}_2\text{OCl}_6 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ при его нагревании в течение 2 ч от 10°C до 240°C /3/. Безводный оксихлорид циркония выделен также из суспензии ZrCl_4 в CCl_4 , обработанной газообразным Cl_2O /4/. Во всех случаях, описанных в литературе, оксихлоридные фазы Zr и Hf были рентгеноаморфными.

Недавно сообщалось о возможности выделения ультрамикросколичеств MOCl_2 из газовой фазы в присутствии O_2 и паров SOCl_2 /5/. Однако строгие доказательства образования соединений, отвечающих формуле MOCl_2 , при этом не приводились.

Данная работа направлена на получение весовых количеств MOCl_2 из газового потока, содержащего продукты хлорирования MO_2 с помощью SOCl_2 , в присутствии кислорода и изучение некоторых свойств образующихся в этих условиях соединений. Для сравнения рассматривалось поведение хлоридов циркония и гафния, а также хлорида и оксихлорида ниобия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема установки для синтеза оксихлоридов показана на рис. 1. Азотнокислый раствор соответствующего металла, меченный в случае необходимости радиоизотопами / ^{90}Zr , ^{181}Hf , ^{95}Nb /, накапливали на подложку из 0,2 - 0,25 г кварцевого песка /размер частиц 150 - 200 мкм/, высушивали и прокачивали в течение 1 ч при температуре 400°C . Количество взятого металла составляло от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль /в отдельных случаях использовали эквимольную смесь металлов/. Полученный материал помещали в стартовую зону термосублимационной колонки /ТСК/, представляющей собой полую кварцевую трубку с внутренним диаметром 4 мм и длиной 100 см. Предварительно ее промывали азотной кислотой,

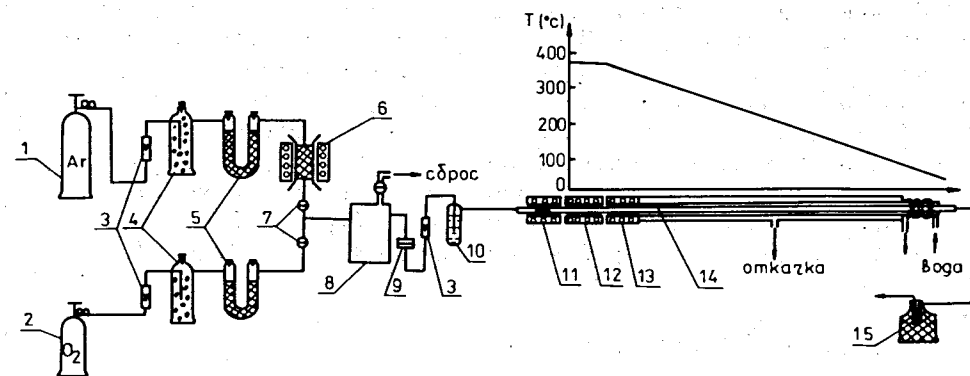


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1, 2 - баллоны с Ar и O_2 , 3 - расходомеры, 4 - ловушки с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 5 - ловушки с P_2O_5 , 6 - титановый геттер, 7 - вентильные устройства, 8 - буферный объем, 9 - волоконный фильтр, 10 - барботер с SOCl_2 , 11 - печь зоны хлорирования, 12 - печь стартового участка ТСК, 13 - термоградиентная печь, 14 - кварцевая ТСК, 15 - ловушка с активированным углем.

дистиллированной водой, ацетоном и сушили в токе сухого аргона в течение 1,5 ч при 950°C .

При получении оксихлоридов газом-носителем служила газовая смесь $\text{Ar} + \text{O}_2$ /1:1 по объему/. Для осушки смесь пропускали через ловушки, заполненные последовательно $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и P_2O_5 . Перед входом в ТСК газ-носитель насыщали парами SOCl_2 /парциальное давление 13 кПа/. Исходя из найденных в работе /5/ условий возможного образования MOCl_2 , зону хлорирования и стартовый участок ТСК нагревали до $350 - 375^\circ\text{C}$. Продолжительность эксперимента составляла от 15 до 120 мин. Для получения хлоридов рассматриваемых металлов газ-носитель аргон очищали от кислорода путем его пропускания через титановый геттер при 900°C , а затем насыщали парами SOCl_2 при комнатной температуре и подавали на вход ТСК. Материал образца при этом предварительно смешивали с избытком угля. Хлорирование вели в течение 20 мин при 850°C . Объемная скорость газа-носителя всегда составляла $20 \text{ см}^3/\text{мин}$.

После завершения опыта выход и распределение Zr , Hf и Nb вдоль ТСК определяли сканированием γ -излучения. Макроколичества твердых продуктов, собранные в зоне осаждения в ТСК, извлекали в сухой камере (P_2O_5) и подвергали химическому анализу на содержание галогена и металла /галоген определяли argentометрически, а металл - радиометрически/.

Полученные вещества исследовали методом рентгенофазового анализа /дифрактометр ДРОН-2, CuK_α -излучение/, дериватографически /дериватограф системы Паулик, Паулик и Эрдей, использован сосуд Степанова, атмосфера N_2 , скорость нагревания 5-6 К/мин/, а также по ИК-спектрам /спектрометр Specord-80, ГДР/, снятым в вазелиновом масле.

Для сравнения был приготовлен также продукт по методике, приведенной в работе ^{1/}: исходную смесь Sb_2O_3 и ZrCl_4 нагревали 12 или 35 ч при 215°C в токе хлора 10 или 100 см³/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хлорирование оксидов металлов в присутствии кислорода приводило к образованию на термоградиентном участке ТСК плотных белых налетов протяженностью 15-20 см, причем центры зон осаждения Zr и Hf отвечали температуре 200°C, а Nb - 150°C. При увеличении продолжительности хлорирования выход летучих соединений сначала рос, достигал примерно 75% при 90 мин и далее оставался практически постоянным. С учетом этих результатов в дальнейших опытах продолжительность хлорирования выбирали равной 90 мин.

Согласно результатам химического анализа в полученном продукте в случае соединения циркония содержание Zr равно 50,1%, а Cl - 41,7% /для ZrOCl_2 вычислено (%): Zr - 51,18 и Cl - 39,84/, а для соединения гафния содержание Hf равно 66,8%, а Cl - 27,5% /для HfOCl_2 вычислено (%): Hf - 67,23 и Cl - 26,74/.

На кривых ДТА и ДТГА полученных соединений отмечено 2 эндозффекта /рис.2/, отвечающих температурам 295-315°C и 380-395°C. Температура первого эндозффекта совпадает с температурой эндозффекта, отвечающего испарению в аналогичных условиях чистых ZrCl_4 и HfCl_4 . Поэтому первый эндозффект можно отнести к испарению примеси MCl_4 , имеющейся в образце. Температура второго эндозффекта совпадает с температурой разложения оксихлоридов циркония и гафния, приведенной в работе ^{2/} /380-387°C/, и поэтому его можно отнести к разложению MOCl_2 на MCl_4 и нелетучий MO_2 . Указаний на образование промежуточных продуктов состава $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ в наших опытах нет.

Согласно результатам рентгенофазового анализа полученные в ТСК соединения Zr и Hf - кристаллические. Рентгенофазовый анализ указывает на наличие в продуктах примеси ZrCl_4 или HfCl_4 . Если линии, отвечающие этим тетрахлоридам, исключить, то, используя графики, приведенные в руководстве ^{8/}, удается удовлетворительно проиндексировать линии на дифрактограммах

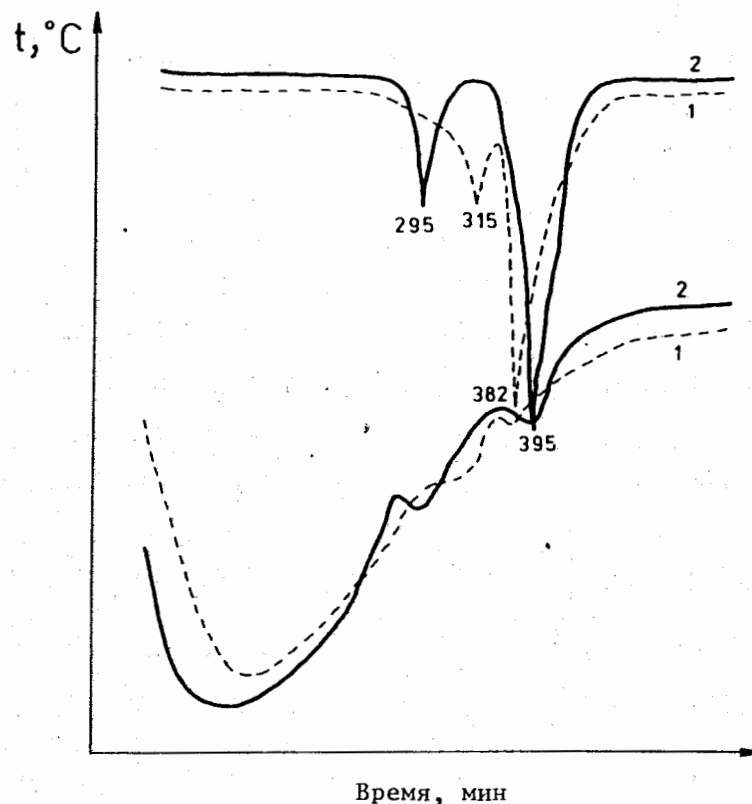


Рис.2. Кривые ДТА и ДТГА: 1 - ZrOCl_2 , 2 - HfOCl_2 .

при допущении, что исследуемые соединения - MOCl_2 и они обладают ромбическими решетками. Результаты уточнения индцирования на ЭВМ приведены в табл.1. Оказалось, что параметры решетки ZrOCl_2 равны: $a = (0,9687 \pm 0,0008)$ нм, $b = (1,0589 \pm 0,0009)$ нм, $c = (0,9143 \pm 0,0009)$ нм; параметры решетки HfOCl_2 равны $a = (0,9756 \pm 0,0008)$ нм, $b = (1,0467 \pm 0,0025)$ нм, $c = (0,9109 \pm 0,0010)$ нм. При допущении, что $Z = 10$, в случае ZrOCl_2 $\rho_{\text{расч.}} = 3,18$ г/см³, что удовлетворительно согласуется с $\rho_{\text{эксп.}} = 3,22$ г/см³, приведенными в работе ^{2/}. Для HfOCl_2 оказывается, что $\rho_{\text{расч.}} = 4,7$ г/см³ /приведенное для HfOCl_2 в работе ^{2/} значение $\rho_{\text{эксп.}} = 4,21$ г/см³, видимо, занижено/.

В рентгенограммах образцов, полученных нами по методике ^{1/}, удается выделить некоторые слабые линии /на фоне сильных линий, отвечающих фазам ZrCl_4 и Sb_2O_3 , которые относятся к фазе ZrOCl_2 /.

Таблица 1
Рентгенографические характеристики $ZrOCl_2$ и $HfOCl_2$

$ZrOCl_2$					$HfOCl_2$							
№ п/п	I	d, нм	1/d ² (эксп.)	nkf	1/d ² (расч.)	№ п/п	I	d, нм	1/d ² (эксп.)	nkf	1/d ² (расч.)	
I	8	0,99636	1,007	I00	1,066	I	6	0,99636	1,007	I00	1,051	
2	I00	0,90800	1,213	00I	1,196	2	I00	0,90250	1,228	00I	1,205	
3	20	0,69480	2,071	{ IIO 0II	{ 1,958 2,088	3	I4	0,69700	2,058	{ IIO 0II	{ 1,963 2,118	
4	I0	0,65590	2,324	I0I	2,262	4	24	0,64170	2,428	I0I	2,418	
5	72	0,57166	3,060	III	3,157	5	60	0,57166	3,060	III	3,200	
6	32	0,47601	4,413	200	4,262							
7	25	0,45753	4,777	{ 02I 002	{ 4,764 4,785	6	30	0,45988	4,728	{ I20 002	{ 4,702 4,820	
8	I2	0,41329	5,855	{ I2I I02	{ 5,829 5,850	7	20	0,41329	5,855	I02	5,871	
9	20	0,35339	8,007	{ 220 030	{ 7,830 8,027	8	I8	0,35339	8,007	220	7,863	
I0	I6	0,33264	9,038	{ 22I 202	{ 9,026 9,047	9	I5	0,33264	9,038	{ 22I 202	{ 9,058 9,023	
II	50	0,30893	10,48	3I0	10,47	I0	60	0,30893	10,478	3I0	10,368	
						II	I2	0,27798	12,941	II3	12,809	
							I2	6	0,27631	13,098	320	13,106
							I3	I0	0,25779	15,048	203	15,048
							I4	5	0,22981	18,935	4II	18,927

В ИК-спектрах наших образцов, снятых в области 600-200 см⁻¹, обычно присутствовали две сильные полосы, отвечающие валентным колебаниям связи M-Cl^{7/} в соответствующих MCl₄, что свидетельствует о наличии в образцах примеси MCl₄. Однако при хлорировании при температуре не выше 350°C удается получить образцы, в ИК-спектре которых одна из полос /280-290 см⁻¹/ практически исчезла, а положение второй /385-390 см⁻¹/ оказалось смещенным /рис.3/. Вид этого спектра в общих чертах согласуется с относящимся к этой области ИК-спектром, приведен-

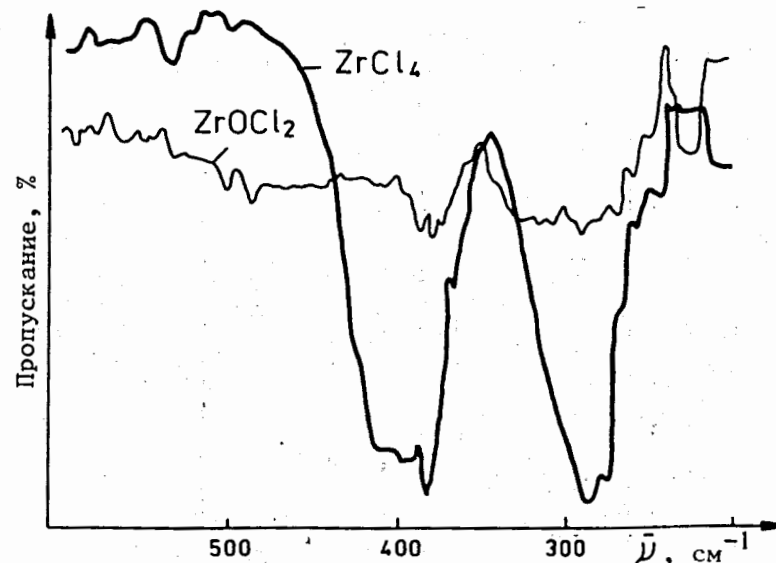


Рис.3. ИК-спектры $ZrOCl_2$ и $ZrCl_4$ в области 600-200 см⁻¹.

ным в работе^{4/} для $ZrOCl_4$. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в выбранных условиях при наличии в газовой фазе кислорода образуются соединения состава $MOCl_2$.

Результаты опытов по сравнительному изучению термосублиматографического поведения оксихлоридов и хлоридов рассматриваемых элементов собраны в табл.2. Приведенные в этой таблице значения температур осаждения $T_{A, теор.}$ были рассчитаны по приведенному в работе^{8/} уравнению:

$$T_{A, теор.} = - \frac{\Delta H_s^{\circ}}{R \ln \left(\frac{n \cdot R \cdot T_0}{\bar{V}_0 \cdot t_v \cdot P_0} \right) - \Delta S_s^{\circ}}$$

где ΔH_s° - стандартная энтальпия сублимации, ΔS_s° - стандартная энтропия сублимации, \bar{V}_0 - объемный расход газа при стандартной температуре T_0 /298,13 K/ и стандартном давлении P_0 /1 атм/, n - количество молей, t_v - продолжительность опыта, R - универсальная газовая постоянная. Значения ΔH_s° и ΔS_s° взяты из справочников^{9,10/} и работы^{11/}.

Из наблюдаемого хорошего соответствия значений $T_{A, теор.}$ и $T_{A, эксп.}$ для исследованных соединений следует, что их состав

Зависимость температуры осаждения (T_A , К) разных химических форм Zr, Hf и Nb от количества осаждаемого вещества

Таблица 2

n, моль	Формы Zr				Формы Hf				Формы Nb	
	ZrCl ₄	ZrOCl ₂	HfCl ₄	HfOCl ₂	NbCl ₅	NbOCl ₃	T_A , теор.	T_A , эксп.	T_A , теор.	T_A , эксп.
10^{-4}	496	478±10	473±10	518±10	440	433±10	469	453±10		
10^{-5}	458	448±10	443±10	488±10	400	373±10	437	413±10		
10^{-6}	425	423±10	418±10	458±10	367	353±10	409	388±10		
10^{-7}	396	393±10	373±10	423±10	339	333±10	383	363±10		
$10^{-11} \pm 10^{-12}$ *		383±10	373±10	423±10		333±10		373±10		

* Данные работы /5/.

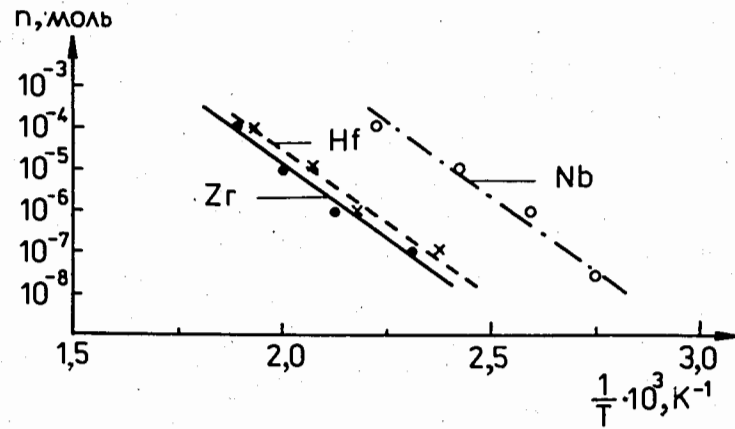


Рис. 4. Зависимость температур осаждения $ZrOCl_2$, $HfOCl_2$ и $NbOCl_3$ от массы образца.

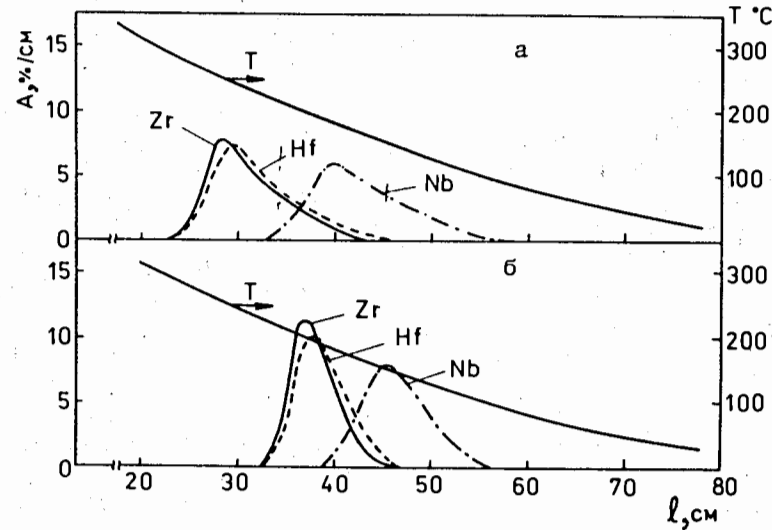


Рис. 5. Распределение оксихлоридов /а/ и хлоридов /б/ Zr, Hf и Nb в колонке.

остается постоянным. Близость значений $T_{A, \text{эксп.}}$, найденных в настоящей работе для предельно малых количеств веществ и приведенных в работе /5/ для ультрамикрочастиц соответствующих соединений, позволяет заключить, что химические формы, обнаруженные в работе /5/ и в данной работе, одинаковы.

На рис. 4 представлены зависимости обратных температур осаждения оксихлоридов рассматриваемых металлов от логарифма значения их массы. Видно, что в интервале $p = 10^{-4} - 10^{-7}$ моль эти зависимости линейны.

Из табл. 2 следует, что разница значений $T_{A, \text{эксп.}}$ для MOCl_2 и NbOCl_3 на 20-30 К больше, чем в случае $T_{A, \text{эксп.}}$ для хлоридов. Поэтому представлялось целесообразным проверить, не улучшается ли разделение Zr(Hf) и Nb при использовании оксихлоридов. Полученные термосублиматогаммы приведены на рис. 5. Из его анализа видно, что несмотря на большие различия в летучести оксихлоридов рассматриваемых металлов IV и V групп по сравнению с летучестью соответствующих хлоридов ожидаемого повышения эффективности разделения не происходит из-за большого размытия зон осаждения оксихлоридов.

Авторы благодарны члену-корреспонденту АН ЧССР И. Зваре и проф. Б. Айхлеру за многочисленные обсуждения и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов А.И., Морозов И.С. - Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1965, т.1, № 4, с.600.
2. Морозов А.И., Карлова Е.В. - Журн. неорган. химии, 1971, т.16, № 1, с.25.
3. Feltz A. - Z. anogr. allg. Chem., 1965, B.335, N 5-6, S.304.
4. Dehnicke K., Meyer K.-U. - Z. anogr. allg. Chem., 1964, B. 331, N 3-4, S.121.
5. Доманов В.П., Ким У Зин. Препринт ОИЯИ Р6-88-56, Дубна, 1988.
6. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961, с.107.
7. Weidlein J., Mueller U., Dehnicke K. - Spectrochim. Acta, 1968, v.A24, N 3, p.253.
8. Ким Сон Чун, Айхлер Б., Звара И. - Журн. прикл. химии, 1988, т.61, № 4, с.713.
9. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических веществ. М.: Химия, 1968.
10. Термодинамические константы веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1972, вып.6.
11. Schäfer H., Pörlert W. - Z. anorg. allg. Chem., 1985, B.522, N 3-4, S.117.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 августа 1988 года.

Доманов В.П. и др.
Получение безводных оксихлоридов ZrOCl_2 и HfOCl_2
путем осаждения из газовой фазы и изучение
некоторых их свойств

Р6-88-633

В результате хлорирования MO_2 /M = Zr, Hf/ в потоке смеси аргона с кислородом /1:1 по объему/, содержащей пары SOCl_2 при парциальном давлении 13 кПа, на стенках кварцевой колонки с температурным градиентом получены белые налеты кристаллических оксихлоридов MOCl_2 с небольшой примесью MCl_4 . Осуществлена рентгенография синтезированных MOCl_2 , приведены их ИК-спектры и термограммы. Рентгенограммы MOCl_2 удалось проиндексировать в предположении, что решетки MOCl_2 ромбические с параметрами $a = 0,9687$, $b = 1,0589$, $c = 0,9143$ нм для Zr и $a = 0,9756$, $b = 1,0467$, $c = 0,9109$ нм для Hf. Из анализа температур осаждения различных хлоридных и оксихлоридных форм Zr, Hf и Nb при изменении количества вещества от 10^{-4} до 10^{-7} моль и менее сделан вывод, что в этих пределах химический состав осаждающихся из газовой фазы соединений остается неизменным. Рассмотрена возможность отделения пары Zr-Hf от Nb в виде оксихлоридов.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод О.С. Виноградовой

Domanov V.P. et al.
Production of Anhydrous Oxychlorides of ZrOCl_2 and HfOCl_2
by Precipitation from the Gaseous Phase
and Investigation of Their Properties

Р6-88-633

The white deposits of crystalline MOCl_2 /M = Zr, Hf/ with a small impurity of MCl_4 were produced on the walls of a quartz column with temperature gradient as a result of chlorination of MO_2 in the stream of the mixture of argon with oxygen (1:1 in volume) containing SOCl_2 vapours under 13 kPa pressure. The synthesized MOCl_2 were described by X-rays, IR-spectra and thermograms. MOCl_2 roentgenograms were identified assuming that gratings of MOCl_2 have a rhombic form and $a = 0.9687$, $b = 1.0589$, $c = 0.9143$ nm for Zr and $a = 0.9756$, $b = 1.0467$, $c = 0.9109$ nm for Hf. From the analysis of deposition temperatures of various chloride and oxychloride forms of Zr, Hf and Nb for changing compound quantity from 10^{-4} upto 10^{-7} mol and less it is concluded that within these limits the chemical composition of precipitating compounds remains invariable. The possibility of separating Zr-Hf vapours from Nb as oxychlorides is considered.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988