

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НАСЫЩЕННЫХ И НЕНАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 150—800 °С

© 2014 С. С. Березин¹, А. Ю. Завражнов¹, В. П. Зломанов², М. Б. Бабанлы³

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: alzavr08@rambler.ru

²Московский государственный университет, Воробьевы Горы, д. 1, стр. 3, 119991 Москва, Россия
e-mail: zlomanov@inogr.chem.msu.ru

³Бакинский государственный университет, Захид Халил, 23, AZ1148 Баку, Азербайджан
e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Поступила в редакцию: 17.11.2014 г.

Аннотация. В работе было изучено равновесие между твердым хлоридом железа (III) и его паром при температурах до точки смены характера равновесия «насыщенный — ненасыщенный пар» (154—231 °С). Спектрофотометрическое исследование абсорбционных характеристик паров Fe₂Cl₆ позволило найти концентрацию вещества в паре, а также определить температурную зависимость давления пара в этом интервале. Дополнительно были проведены высокотемпературные исследования с ненасыщенным паром хлорида железа (III), которые указали на вероятное появление в паре новой формы — дихлорида железа.

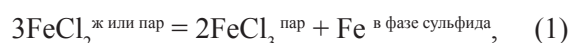
Ключевые слова: хлорид железа, пирит, химические транспортные реакции, спектрофотометрия.

ВВЕДЕНИЕ

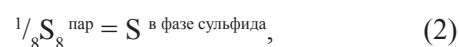
Как технологический материал, пирит (FeS₂) используется в качестве катода в литиево-металлических батареях [1]. Обладающий достаточной шириной запрещенной зоны 0.95 эВ и большим коэффициентом поглощения $\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 103 \text{ нм}$) [2, 3], в последнее время он также популярен как дешевая, нетоксичная альтернатива для современных солнечных ячеек. Новые возможности технологического применения пирита в качестве потенциальной замены используемых в настоящее время материалов открываются благодаря его изобилию в природе, низкой цене, относительно простому синтезу и нетоксичности. Одна из стандартных методик выращивания сульфидов переходных металлов — метод химических транспортных реакций (ХТР, англ.: CVT). Обычно в качестве прекурсоров и транспортных агентов используются галогениды металлов, которые образуют сульфидные продукты в реакции с элементарной серой в паровой фазе [4—6].

Наши предварительные ХТР — эксперименты по перекристаллизации сульфидов железа, вы-

полненные в условиях контролируемого давления пара серы, показали, что при использовании в качестве транспортного агента в газовом и жидкостном транспорте бромидов или хлоридов железа наблюдается заметный перенос и перекристаллизация сульфидов железа. В случае жидкостного транспорта осуществлялась перекристаллизация из расплавов галогенидов железа. Ряд наблюдений заставил предположить, что центральную роль в ХТР — переносе сульфидов железа играют превращения Fe(III) \leftrightarrow Fe(II), происходящие как в паре, так и в расплаве галогенида. Нами было выдвинуто предположение о том, что газовый или жидкостной транспорт сульфидов железа связан с реакцией:



которая в условиях контролируемого давления паров серы дополняется независимой реакцией:



Это предположение, а также методику жидкостного и газового ХТР — синтеза сульфидов железа

в двухтемпературных условиях с регулируемым (варьированием температуры холодной зоны) давлением паров серы мы обоснуем подробнее в отдельной работе.

С учетом изложенного основное внимание уделялось равновесию с участием паров галогенидов железа — и прежде всего — хлорида железа (III). Целью настоящей работы было изучить равновесие «Твердое тело — Пар» для хлорида железа (III), а также оценить — хотя бы качественно — состав ненасыщенного пара трихлорида железа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для достижения цели был выбран спектрофотометрический метод в варианте регистрации абсорбционных электронных спектров поглощения пара при высоких температурах. Преимущество такого варианта состоит в том, что в случае появления абсорбционных пиков при помощи данного метода можно отдельно фиксировать как концентрации имеющихся в паре молекулярных форм, так и определять парциальные и общее давления этого пара. Более того, в отличие от тензиметрии при помощи нуль-манометра, данный метод позволяет фиксировать низкие давления паров — от 0.01—0.1 мм рт. ст. Для реализации выбранного метода собирали установку на основе монохроматора МДР-41 (производства ОКБ СПЕКТР, СПб)

и печи резистивного нагрева (с проточным водяным охлаждением). Блок-схема установки указана на рис. 1.

Установка позволяет сканировать абсорбционные спектры в интервале длин волн от 200 до 800 нм с шагом до 0.01 нм при регистрации интенсивности фототока до 4095 единиц и разрешающей способности не хуже 0.1 единицы. Заметим, что для уменьшения температурного градиента в исследуемом равновесии центральная (внутренняя) часть печи была сделана в виде блока из нержавеющей стали с пазами для введения и закрепления кюветы с прорезанными в нем сквозными окнами ($\varnothing = 4$ мм) для прохождения излучения. Температура в печи измерялась и регулировалась ХА — термопарами в режиме обратной связи с использованием блока ТРМ-101, совмещенного с блоком управления тиристорами (симисторами) БУСТ (оба блока выпускаются компанией ОВЕН, Москва).

Для подготовки эксперимента небольшое количество синтезированного заранее безводного трихлорида железа перегоняли в вакуумированную кварцевую кювету. В кювету (производства фирмы Helma, Германия), изготовленную из оптического кварцевого стекла типа КУ-1 и представляющую собой параллелепипед с внутренними размерами $10 \times 10 \times 30$ мм, был впаян кварцевый переходник для вакуумирования и отпайки. Перенос FeCl_3 вели

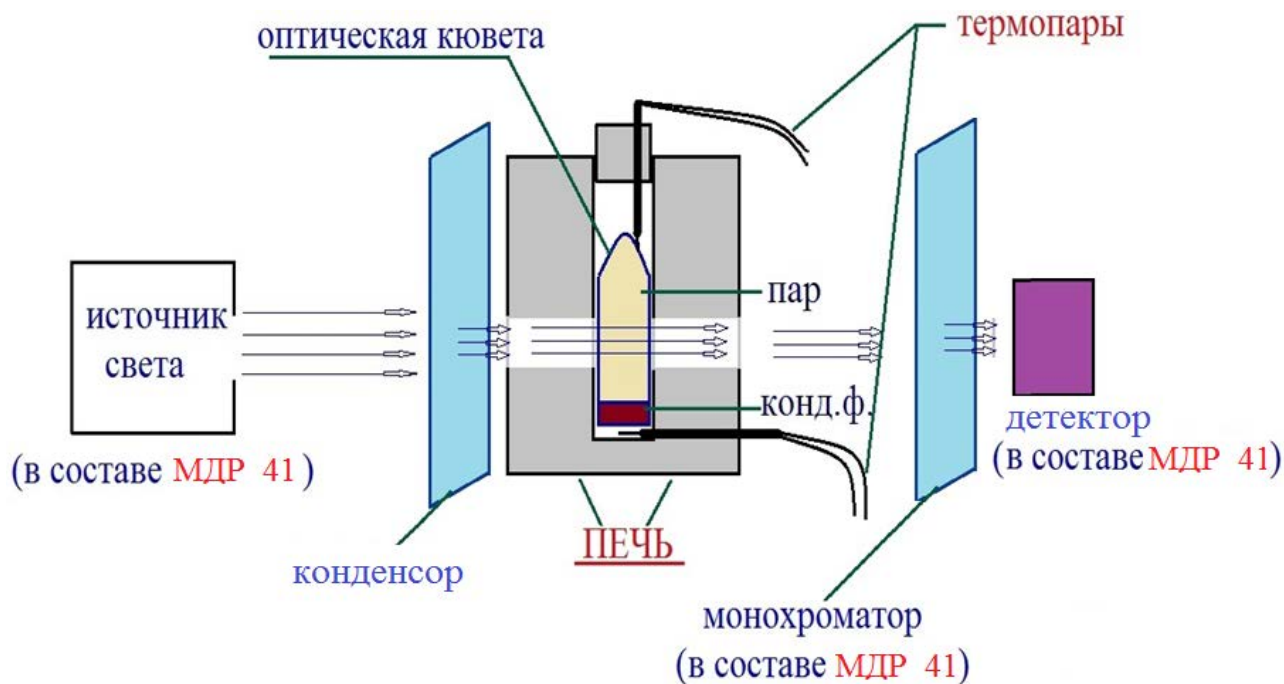


Рис. 1. Блок-схема спектрофотометрической установки для высокотемпературных исследований на основе монохроматора МДР-41 и печи резистивного нагрева

до появления заметного бурого налета на стенках кюветы, после чего изделие отплавляли и размещали в печи, как показано на (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент по исследованию абсорбционных характеристик хлорида железа (III) и — далее — состава и давления пара вели в режимах как пошагового увеличения, так и уменьшения температуры. Полученные данные по зависимости коэффициента оптического поглощения k от длины волны λ при различных температурах (интервал 154—264 °С) представлены на рис. 2.

Из приведенных на рис. 2 данных видно, что:

а) — спектр паров хлорида железа (III) в указанном интервале длин волн характеризуется двумя широкими полосами при максимумах поглощения при 242.50 и 261.23 нм, что хорошо согласуется с данными работы [7] и дает основание отнести оба пика к молекулярной форме Fe_2Cl_6 ;

б) — другие полосы в данном интервале температур не отмечаются — за исключением небольшого пика при длине волны 209 нм, регистрируемого только для самых низких температур и, возможно, связанного с мономерной формой $FeCl_3$ в очень разреженном паре;

в) — эти максимумы поглощения практически не смещаются при варьировании температуры (что дает возможность связать их интенсивность с определенной концентрацией Fe_2Cl_6 в паре);

г) — в интервале от 154 до 231 °С интенсивность поглощения резко увеличивается с температурой, а выше 231 °С положение полос почти не изменяется с температурой.

С учетом отмеченных особенностей можно сделать вывод о том, что в условиях данного экс-

перимента навеска хлорида железа (III) до температуры 231 °С давала насыщенный пар, который при более высокой температуре перешел в ненасыщенный (все имеющееся количество галогенида сублимировалось). Определение температуры в точке такой смены характера равновесия позволяет связать абсорбционные характеристики пара Fe_2Cl_6 с концентрацией и давлением этой формы в паре в том случае, если будет количественно определено содержание йода в кювете.

С целью такого определения после проведения всех спектрофотометрических экспериментов самую верхнюю часть кюветы вскрывали и в свободный объем заливали избыток водного раствора йодида калия. Хлорид железа (III) окислялся до свободного йода в соответствии с сильно смещенным вправо равновесием:



Выделившийся йод экстрагировали толуолом. Учитывая высокий коэффициент распределения йода в системе «вода — толуол» (больше 10^2) и большее по сравнению с водной фазой количество толуола, считали, что весь йод оказывается количественно переведенным в толуоловую фазу.

Предварительно проведенная калибровка — сканирование (на спектрофотометре СФ-2000) абсорбционных спектров серии толуоловых растворов йода вместе с аналогичным исследованием раствора йода, полученного в окислительно-восстановительной реакции, позволило определить количество хлорида железа (III), заключенного в кювету (рис. 3). Гравиметрическое определение объема заполненной чистым толуолом и пустой кюветы также позволило найти объем, а, следовательно, и концентрацию галогенида железа в ненасыщенном паре.

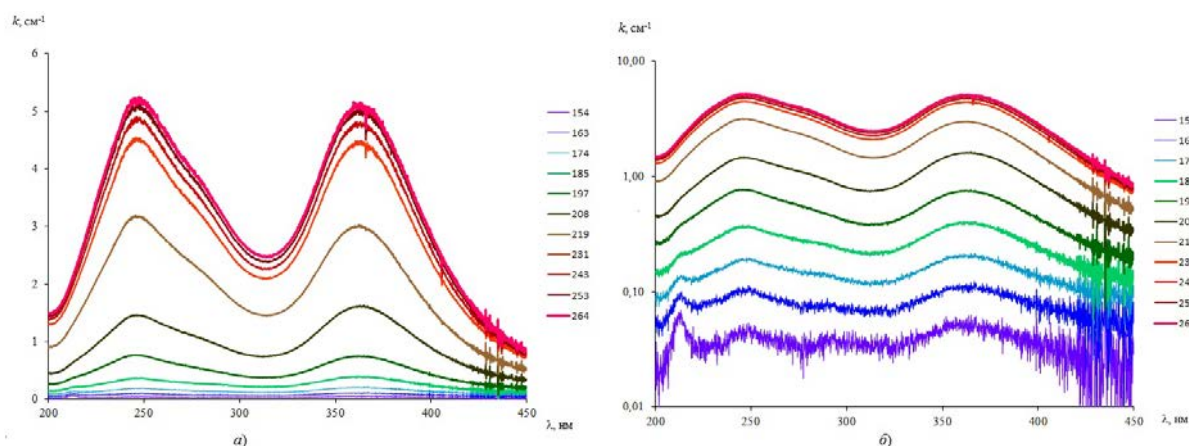


Рис. 2. Спектры поглощения насыщенного и ненасыщенного пара хлорида железа (III) в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах. Температуры (в °С) указаны справа от каждого из рисунков

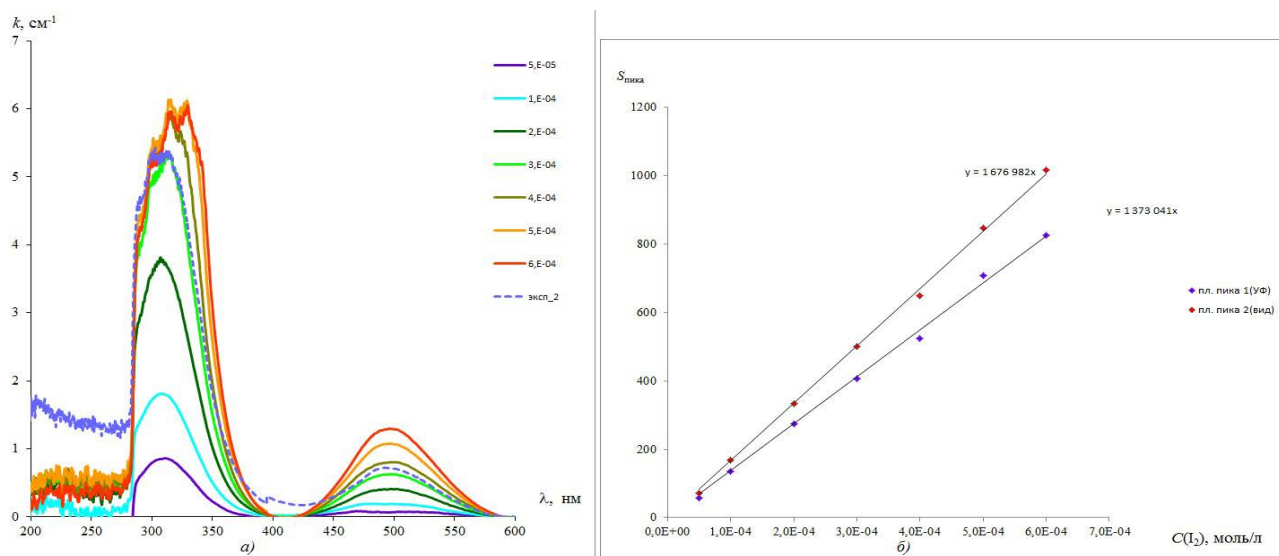


Рис. 3. Данные калибровки толуоловых растворов йода заданной концентрации, которые указаны в правой части рисунка (а) и концентрационные зависимости площадей обоих пиков поглощения (б)

Полученные данные дали возможность связать абсорбционные характеристики паров Fe_2Cl_6 и концентрацию вещества в паре, то есть получить по сути коэффициенты экстинкции. В качестве абсорбционных характеристик были выбраны коэффици-

енты оптического поглощения при длинах волн 242.50 и 361.23 нм (11 точек вокруг максимума поглощения), а также площади обеих полос поглощения в интервалах длин волн 230—255 и 350—370 нм. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты пропорциональности между концентрацией Fe_2Cl_6 в паре и абсорбционными характеристиками этого пара

$T, ^\circ C$	k (см ⁻¹) для пика $\lambda = 242.55$ нм	k (см ⁻¹) для пика при $\lambda = 361.23$ нм	$S_{\text{пика}}$ для 230—255 нм	$S_{\text{пика}}$ для 350—370 нм	$C(I_2)$, моль/л
231	4.42	4.46	105.08	86.70	3.60E-04
Коэффициенты в формулах $C(Fe_2Cl_6) = q * k$ или $C(Fe_2Cl_6) = q * S$					
	8.15E-05	8.09E-05	3.43E-06	4.16E-06	

Приведенные в этой таблице данные дали возможность рассчитать давление насыщенного пара Fe_2Cl_6 при температурах до точки смены характера равновесия «насыщенный — ненасыщенный пар» и определить температурную зависимость давления

пара в этом температурном интервале. Соответствующие данные представлены на рис. 4 и в табл. 2.

Таким образом, полученные данные находятся в хорошем согласовании с литературными данными из [8].

Таблица 2. Данные по температурной зависимости пара Fe_2Cl_6 . Аппроксимация по уравнению $\lg(P) = A/T + B$

	Расчет по k (см ⁻¹) для пика $\lambda = 242.55$ нм	Расчет по k (см ⁻¹) для пика при $\lambda = 361.23$ нм	Расчет по площади $S_{\text{пика}}$ для 230—255 нм	Расчет по площади $S_{\text{пика}}$ для 230—255 нм	Литературные данные [8]
A	-13847	-13812	-13371	-13263	-14929
B	23.474	23.395	22.479	22.276	23.92

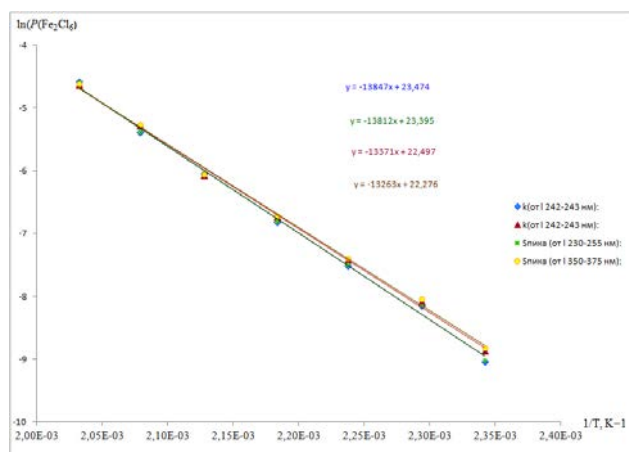
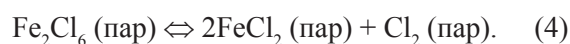


Рис. 4. Температурная зависимость давления насыщенного пара Fe_2Cl_6 в Аррениусовских координатах (по данным настоящей работы). Указано давление относительно стандартного (численно равно давлению, выраженному в атмосферах)

Исследование светопоглощения ненасыщенного пара хлорида железа (III) при более высоких температурах (371—791 °С) показывает существенное изменение вида спектра. Главной особенностью таких высокотемпературных спектров является появление мощной абсорбционной полосы с максимумом при длине волны 241,2 нм. Отдельный спектрофотометрический эксперимент, выполненный по аналогичной описанной выше ме-

тодике с дихлоридом железа (насыщенный пар) вместо трихлорида, выявил наличие в спектре пара той же полосы. Интенсивность полосы, связанной, по всей видимости, с молекулярной формой FeCl_2 , сильно возростала с увеличением температуры, что связано с увеличением летучести дихлорида железа. С учетом этого эксперимента представляется возможным оценить температурную зависимость константы КР гомогенного равновесия



Однако такое исследование является темой нашей следующей работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 13—03—01013а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ardel G., Golodnitsky D., Freedman K., Peled E., Appetecchi G., Romagnoli P., Scrosati B. // *J. of Power Sources*, 2002, vol. 110, p. 152.
2. Ennaoui A., Fiechter S., Pettenkofer C., Alonso-Vante N., Buker K., Bronold M., Hopfner C., Tributsch H. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1993, vol. 29, p. 289.
3. Puthussery J., Seefeld S., Berry N., Gibbs M., Law M. // *J. of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, p. 716.
4. Bouchard R. // *J. of Crystal Growth*, 1968, vol. 2, pp. 40—44.

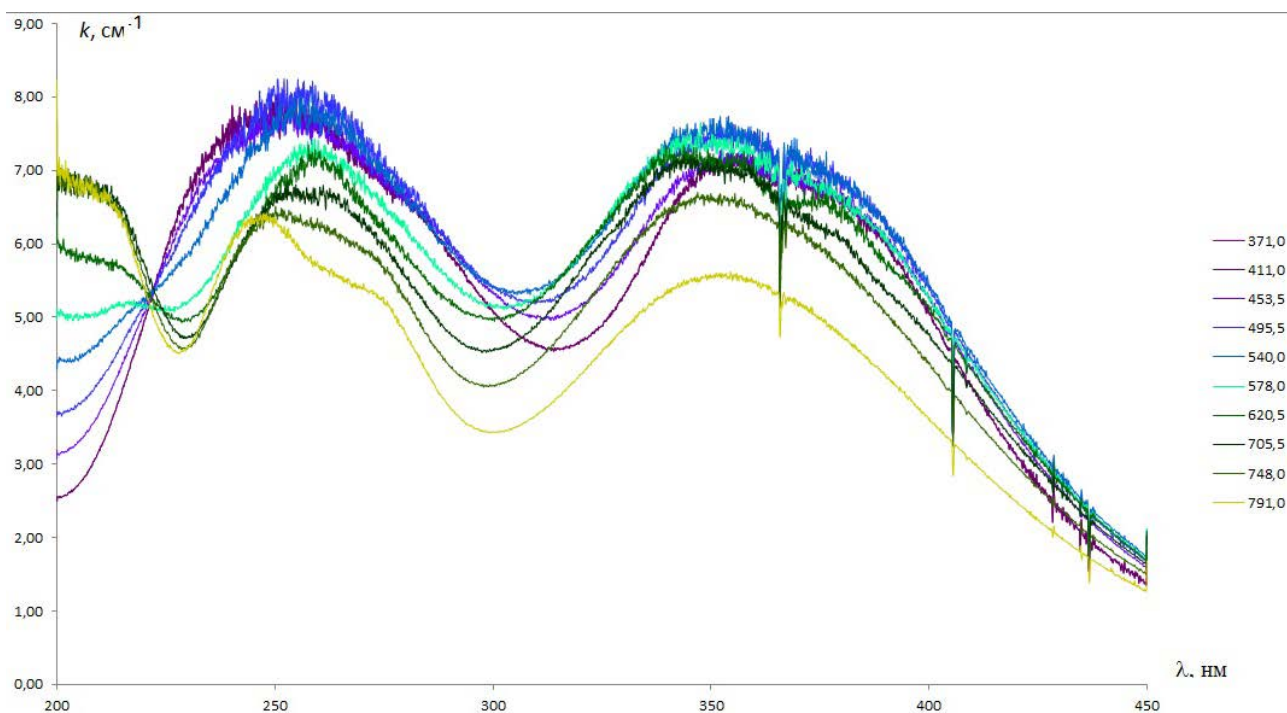


Рис. 5. Спектры поглощения в ненасыщенном паре хлорида железа (III) при высоких температурах. Температура (°С) указана в правой части рисунка

5. Butler S., Bouchard R. // *J. of Crystal Growth*, 1971, vol. 10, p.163.

6. Fiechter S., Mai J., Ennaoui A. // *J. of Crystal Growth*, 1986, vol. 78, p. 438.

7. Hodges P. J., Beattie Ian R. and Brown J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, vol. 8, no. 23, pp. 2696—2699. DOI: 10.1039/B605200B.

8. Позин М. Е. *Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот)*. Режим доступа: [c.http://booksonchemistry.com/index.php?id1=3&category=promproizv&author=pozin-me&book=1974-izd2&page=314](http://booksonchemistry.com/index.php?id1=3&category=promproizv&author=pozin-me&book=1974-izd2&page=314) (дата обращения: 17.11.2014)

UDK 541.1 + 542.943 + 547.211

SPECTROPHOTOMETRIC *IN SITU* STUDY OF THE COMPOSITION OF SATURATED AND UNSATURATED VAPORS OF IRON (III) CHLORIDE IN THE TEMPERATURE RANGE 150—800 °C

© 2014 S. S. Berezin¹, A. Yu. Zavrazhnov¹, V. P. Zlomanov², M. B. Babanly³

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: alzavr08@rambler.ru

²Moscow State University, Vorobyovy Gory 1, b. 3, 119991 Moscow, Russia
e-mail: zlomanov@inogr.chem.msu.ru

³Baku State University, Zahid Halilov, 23, AZ1148 Baku, Azerbaijan
e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Abstract. We report initial results from our spectrophotometric study of the equilibrium «solid — vapor» for iron chloride (III) in a wide range of temperatures (150—800 °C). The purpose of the work was to determine (at least qualitatively) the composition of unsaturated vapor of iron chloride (III). The experiment consisted in scanning absorption spectra of the vapor (wavelength interval 200—800 nm) in two temperature regimes: incremental increasing and decreasing. Obtained dependences of the coefficient of absorption k on wavelength λ at different temperatures showed that the character of equilibrium changes at the temperature 231 °C: the saturated vapor turns to unsaturated. The determination of this temperature let us measure concentration and pressure of Fe₂Cl₆. Further studies of unsaturated vapor pointed that at high temperatures it experiences significant changes and, probably, a new form FeCl₂ appears. As metal halides are often used as transport agents for growing sulfides, current results together with some future investigations in this field may find their application, for example, as a base for pyrite production for the needs of technology and energetics.

Keywords: iron chloride, pyrite, chemical vapor transport, spectrophotometry.

REFERENCES

1. Ardel G., Golodnitsky D., Freedman K., Peled E., Appetecchi G., Romagnoli P., Scrosati B. *Journal of Power Sources*, 2002, vol. 110, p. 152.

2. Ennaoui A., Fiechter S., Pettenkofer C., Alonso-Vante N., Buker K., Bronold M., Hopfner C., Tributsch H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1993, vol. 29, p. 289.

3. Puthussery J., Seefeld S., Berry N., Gibbs M., Law M. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, p. 716.

4. Bouchard R. *Journal of Crystal Growth*, 1968, vol. 2, pp. 40—44.

5. Butler S., Bouchard R. *Journal of Crystal Growth*, 1971, vol. 10, p.163.

6. Fiechter S., Mai J., Ennaoui A. *Journal of Crystal Growth*, 1986, vol. 78, p. 438.

7. Hodges P. J., Beattie Ian R. and Brown J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, vol. 8, no. 23, pp. 2696—2699. DOI: 10.1039/B605200B.

8. Pozin M. E. *Tehnologija mineral'nyh solej (udobrenij, pesticidov, promyshlennyh solej, okislov i kislot)*. Available at: <http://booksonchemistry.com/index.php?id1=3&category=promproizv&author=pozin-me&book=1974-izd2&page=314> (accessed 17 November 2014)

Березин Сергей Сергеевич — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Завражнов Александр Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: alzavr08@rambler.ru

Зломанов Владимир Павлович — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Московский государственный университет; e-mail: zlomanov@inogr.chem.msu.ru

Бабанлы Магомед Баба оглы — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Бакинский государственный университет; тел.: (+994) 124381528, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Berezin Sergei S. — post graduate student of General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Zavrzhnov Alexander Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor of General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; e-mail: alzavr08@rambler.ru

Zlomanov Vladimir P. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor of General Chemistry Department, Moscow State University; e-mail: zlomanov@inogr.chem.msu.ru

Babanly Magomed Baba ogly — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor of General and Inorganic Chemistry Department, Baku State University; ph.: (+994) 124381528, e-mail: babanly_mb@rambler.ru