

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТЕТРАХЛОРИДОМ СЕРЫ

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской Академии Наук, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая 20,
e-mail: salyulev@ihte.uran.ru*

Сера в соединениях с хлором может иметь различную валентность. Высшее (IV, для хлоридов) малоустойчивое уже при комнатной температуре валентное состояние серы стабилизируется при её вхождении в состав внешнесферных катионов SCl_3^+ в известных соединениях типа $[\text{SCl}_3]_k \cdot [\text{M}_m \text{Cl}_n]$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Sb}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Fe}, \text{Au}, \text{Ir}$.

В работе произведен поиск новых хлорокомплексов. Взаимодействие соответствующих хлоридов исследовали в присутствии жидкого или газообразного Cl_2 при повышенных давлениях (до 60 атм). При этом серу совместно с соответствующим элементом (Be, In, V, Ti, Sn, Ge, P) или хлоридом (ZnCl_2 , PbCl_2 , GaCl_3 , AlCl_3 , HfCl_4) выдерживали на протяжении нескольких суток при 18–25 °С в запаянных кварцевых ампулах с безводным жидким Cl_2 . В некоторых случаях реагенты, взятые в разных пропорциях, дополнительно прогревали в течение 5–10 часов при 80–150 °С. При указанных условиях элементарные вещества (S, P, Be, In и т. д.) хлорировались.

Образование ионных соединений типа $[\text{SCl}_3]_k \cdot [\text{M}_m \text{Cl}_n]$, имеющих низкую растворимость в жидком хлоре, фиксировали по появлению в спектрах КРС твёрдых образцов характеристических полос входящих в их состав комплексных катионов SCl_3^+ и анионов $\text{M}_m \text{Cl}_n^{k-}$. Спектры регистрировали с помощью спектрометра “Renishaw U1000” (лазер мощностью 25 мВт, $\lambda = 514,5$ нм) непосредственно через стеклянные стенки запаянных реакционных ампул с жидким Cl_2 ¹.

По описанной методике синтезированы несколько новых и известных соединений: $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{BeCl}_3]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{AlCl}_4]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{InCl}_4]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{Ti}_2\text{Cl}_9]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{SnCl}_6]$, $[\text{SCl}_3]_2 \cdot [\text{HfCl}_6]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{Hf}_2\text{Cl}_9]$, содержащих пирамидальную группировку SCl_3^+ . Получены и систематизированы их спектроскопические характеристики.

В целом, семейство $[\text{SCl}_3]_k \cdot [\text{M}_m \text{Cl}_n]$ оказывается меньшим по количеству образуемых соединений по сравнению с семейством хлорокомплексов типа $[\text{PCl}_4]_k \cdot [\text{M}_m \text{Cl}_n]$, исследованным нами ранее.

Литература

1. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. Проблемы спектроскопии и спектрометрии / Вуз.–Акад. сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ, 2012, 30, 107.