

УДК 543:546.633

## ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ – ТИОНИЛХЛОРИД – СОРАСТВОРИТЕЛЬ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

С.М. Пономаренко, А.Г. Демахин, В.О. Завельский\*

*НИИ химии Саратовского государственного университета, Россия*

*\* Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 14.02.2001 г.

Методом спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  при температуре 293 К исследованы растворы  $\text{AlCl}_3$  в смешанных растворителях: тионилхлорид – диоксид серы, тионилхлорид – нитрометан, тионилхлорид – метилацетат, тионилхлорид – пропиленкарбонат.

Solutions of  $\text{AlCl}_3$  in solvent mixtures: thionyl chloride – sulfur dioxide, thionyl chloride – nitromethane, thionyl chloride – methyl acetate, thionyl chloride – propylene carbonate had investigated by means NMR  $^{27}\text{Al}$  spectroscopy under 293 K.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных областей применения неводных растворов является их использование в качестве электролитных систем химических источников тока (ХИТ) с литиевым анодом, характеризующихся малым саморазрядом, высокой плотностью энергии и возможностью работы в широком диапазоне внешних условий [1-3]. Некоторые ХИТ такого типа достигли стадии промышленного производства. Это, в первую очередь, литиевые ХИТ на основе электродной пары  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ , в которых электролитными системами являются растворы солей  $\text{Al(III)}$  в тионилхлориде (ТХ)  $\text{SOCl}_2$ . Однако в существующих источниках тока системы  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  не устранен "провал напряжения" – резкое падение напряжения при включении элемента на нагрузку после длительного хранения, и ряд других недостатков. Значительного прогресса в решении указанных проблем следует ожидать от подбора электролитных систем, которые играют ключевую роль в процессе разработки источников тока [3].

Одно из наиболее перспективных направлений улучшения эксплуатационных характеристик элементов типа  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  основывается на усложнении состава электролитных систем путем введения совместимых с ТХ органических или неорганических апротонных растворителей, обладающих большей основностью и/или диэлектрической проницаемостью [3]. Введение в электролитную систему дополнительного компонента может существенно сказаться на ее свойствах в целом. В [4] показано, что процессы, протекающие в системах  $\text{AlCl}_3$  – апротонный растворитель, характер распада нейтральных аддуктов на заряженные частицы, координационные числа, количественное соотношение частиц, образующихся в растворах, определяются глубиной взаимо-

действия компонентов, которая (при прочих равных условиях) зависит от природы растворителя, его свойств и стерических параметров. Поэтому выяснение особенностей характера взаимодействия соль – растворитель в растворах хлорида алюминия в бинарных растворителях на основе ТХ позволит проводить целенаправленный выбор соразтворителей для получения электролитных систем с заданными свойствами. Кроме того, сведения о качественном составе и количественном соотношении форм  $\text{Al(III)}$ , присутствующих в растворах  $\text{AlCl}_3$ , оказываются весьма полезными при рассмотрении транспортных свойств электролитных систем [5-11], коррозии литиевого электрода [12], электровосстановления  $\text{SOCl}_2$  [13,14].

Поиск растворов, обладающих определенным набором свойств, целесообразно проводить на модельных системах, в которых бинарный растворитель состоит из сольватнеактивного и сольватоактивного компонентов. В этом случае, подбирая различные комбинации таких компонентов, можно направленно влиять на процессы диссоциации (ассоциации) электролита.

Изучение методом спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  процессов взаимодействия хлорида алюминия с такими индивидуальными апротонными растворителями, как ТХ, диоксид серы, нитрометан (НМ), метилацетат (МА), метилформиат (МФ), 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ), тетрагидрофуран (ТГФ), ацетонитрил (АН), пропиленкарбонат (ПК),  $\gamma$ -бутиролактон (ГБЛ) и N,N-диметилформаид (ДМФА) показало, что изученные растворители по характеру взаимодействия с  $\text{AlCl}_3$  можно разделить на две условные группы [4]. Критерием служат величины основности, характеризуемой донорным числом  $DN$ , и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . В первую группу входят АН, ПК, ГБЛ и ДМФА, характеризующиеся значительной основностью и высокой диэлектрической проницаемостью. В растворах  $\text{AlCl}_3$

в этих растворителях фиксируются только заряженные частицы. Ко второй группе относятся ТХ (малое  $DN$  и малая  $\epsilon$ ),  $SO_2$  (малое  $DN$  и относительно высокая  $\epsilon$ ), МА, МФ, ТГФ, ДМЭ (высокие значения  $DN$  и малые величины  $\epsilon$ ) и НМ (высокая  $\epsilon$ , но малое значение  $DN$ ), образующие с хлоридом алюминия нейтральные аддукты, которые в зависимости от свойств растворителя могут распадаться на заряженные частицы.

Все это позволило провести мотивированный выбор компонентов бинарного растворителя для модельных систем. В качестве таковых авторами выбраны ТХ– $SO_2$ , ТХ–НМ, ТХ–МА и ТХ–ПК. Роль сольватонеактивного компонента выполняет ТХ, который благодаря своим физико-химическим свойствам является практически идеальным сольватонертным растворителем по отношению к  $AlCl_3$ , а роль сольватоактивного компонента – соразтворитель. Достаточно широкий круг выбранных соразтворителей позволяет проследить влияние природы и свойств компонентов смешанного растворителя на процессы их взаимодействия с  $AlCl_3$  и тем самым прогнозировать параметры аналогичных электролитных систем и моделировать процессы сольватации соли в более сложных системах.

Выбор указанных бинарных систем обусловлен еще и практическим интересом к электролитным композициям на их основе. Так, например, электролитные растворы с добавками НМ уже нашли применение в качестве электролитных систем для первичных литиевых ХИТ [3], а диоксид серы, помимо образования его в системе  $Li/SOCl_2$  как продукта электровосстановления ТХ [13-17], специально вводится в состав электролитных растворов [18-21].

В связи с вышесказанным авторами проведено исследование методом спектроскопии ЯМР  $^{27}Al$  систем  $AlCl_3$  – ТХ – соразтворитель с целью установления характера взаимодействия растворенного вещества и растворителя, выявления форм существования частиц в растворах и выяснения влияния свойств и природы компонентов смешанного растворителя на указанные процессы.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

К компонентам электролитных систем литиевых ХИТ предъявляются достаточно жесткие требования по чистоте и отсутствию электроактивных примесей. Поэтому вопросам тщательной подготовки исходных веществ было уделено самое серьезное внимание.

Подготовка растворителей осуществлялась по схеме, предложенной авторами в [3]. В качестве критерия отсутствия возможных примесей органических веществ использовались данные газо-жидкостной хроматографии (хроматограф MEGA-5360). Идентификацию растворителей проводили ИК-спектроскопически (спектрометр ИКС-29), а также по значени-

ям показателя преломления ( $n_D$ ), плотности ( $\rho$ ) и вязкости ( $\eta$ ) при 298 К. Количественное содержание воды в растворителях определялось методом кулонометрического титрования по Фишеру [22,23]. Применяемые методы очистки и осушки позволили получить органические растворители с содержанием влаги не более  $3 \cdot 10^{-3}$  масс. %.

Коммерческий ТХ содержит основное вещество в количестве 95-96 масс. %. Остальное приходится на примеси: сульфурилхлорид, хлороводород, сернистый газ, хлориды серы и ряд других. Причем основными примесями являются хлориды серы [24]. Практически все эти примеси электроактивны. Обзор рекомендованных способов очистки данного растворителя [25-30] позволил остановиться на следующей методике. Исходный ТХ смешивался с растительным маслом в объемном отношении 5:1. Смесь нагревалась с обратным холодильником в течение 30 минут и подвергалась перегонке с елочным дефлегматором высотой 30 см при атмосферном давлении. Полученный дистиллят для удаления растворенного  $HCl$  нагревался в атмосфере ТХ в боксе до температуры 333–338 К в течение 1 часа. Далее растворитель вторично перегонялся при указанных условиях. Для работы отбиралась фракция, кипящая при 348,6–349,0 К.

По данным анализа семи параллельных проб содержание основного вещества в полученном препарате составляло не менее 98,5 масс. %, количество  $S_2Cl_2$  колебалось в пределах  $(3,0-4,0) \cdot 10^{-2}$  масс. %, зафиксировано отсутствие  $SCl_2$ . Очищенный по данной методике ТХ имел следующие физические константы:  $\rho = 1628,4$  кг/м<sup>3</sup>;  $\eta = 0,687 \cdot 10^{-3}$  Па·с;  $n_D = 1,5173$ .

За основу приготовления жидкого диоксида серы были взяты методики, приведенные в [31]. Однако данные способы позволяют получать жидкий  $SO_2$  с содержанием воды более 0,05 масс. %. Поэтому авторами была проведена дополнительная осушка и очистка жидкого диоксида серы, которая позволила снизить содержание влаги до 0,01 масс. %.

Газообразный  $SO_2$  получали действием серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) на твердый сернистокислый натрий. Выделяющийся газ барботировали через две склянки с концентрированной серной кислотой, пропускали через колонку со свежепрокаленным  $CaCl_2$  и сжижали в змеевиковом холодильнике, охлаждаемом парами азота. Жидкий диоксид серы собирали в сосуд Дьюара (объем сосуда  $\approx 1$  л), заполненный на 1/3 молекулярными ситами, и выдерживали в течение двух суток. Затем диоксид серы испаряли из сосуда и пропускали через склянку с концентрированной  $H_2SO_4$ , колонки с  $P_2O_5$  и молекулярными ситами и сжижали. Жидкий диоксид серы собирали в охлаждаемые ампулы и запаивали.

НМ достаточно трудно поддается очистке. Основные примеси, которые присутствуют в растворителе квалификации "ч": вода, метанол, формальдегид, нитроэтан, пропионитрил. Авторами использо-

валась несколько видоизмененная методика, приведенная в [32] и позволяющая получать достаточно чистый растворитель.

Коммерческий НМ предварительно осушали свежeproкаленным хлоридом кальция в течение 12 сут. и перегоняли при атмосферном давлении в интервале температур 374–375 К. Перегнанный НМ засыпали на 1/5 объема цеолитами NaA и выдерживали в течение суток для дополнительного обезвоживания. Затем растворитель вторично перегоняли на ректификационной колонке высотой 0,5 м, заполненной насадкой из нихромовых спиралек. Отбирали фракцию, кипящую при 313 К и давлении 10 мм рт. ст., со следующими физическими константами:  $\rho = 1131,1 \text{ кг/м}^3$ ;  $\eta = 0,630 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ;  $n_D = 1,3795$ .

МА квалификации "ч" кипятили с уксусным ангидридом (из расчета на 1 л МА – 0,085 л ангидрида) в течение шести часов с обратным холодильником. Затем эфир отгоняли от ангидрида и засыпали свежeproкаленным поташом (200 г на 1 л растворителя). После 24-часового выдерживания проводили перегонку при атмосферном давлении и отбирали фракцию, кипящую при 329,5–330,3 К. Отобранную фракцию выдерживали над цеолитами марки NaA в течение трех суток. Затем МА декантировали и перегоняли при атмосферном давлении. Отбирали среднюю фракцию с температурой кипения 330,1 К, которую затем подвергали тонкой осушке молекулярными ситами NaA. Растворитель характеризовался следующими физическими константами:  $\rho = 927,50 \text{ кг/м}^3$ ;  $\eta = 0,362 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ;  $n_D = 1,3590$ .

Выпускаемый отечественной промышленностью ПК содержит ряд примесей: аллиловый спирт, оксид пропилена, 1,2- и 1,3-пропиленгликоль, этиленкарбонат и воду [33,34]. Обзор рекомендованных способов очистки [33-38] позволил остановиться на следующей методике. ПК квалификации "ч" после вакуумной перегонки выдерживали в течение двенадцати часов над свежeproкаленным при 1073 К оксидом кальция. Осушенный препарат затем перегоняли на ректификационной колонке (ч. т. г.  $\approx 20$ ) в токе аргона. Отбирали среднюю фракцию ( $T_{\text{кип}} = 383 \text{ К}$  при 10 мм рт. ст.). Затем проводили тонкую осушку молекулярными ситами марки NaA в течение трех суток. Очищенный растворитель имел следующие значения физических констант:  $\rho = 1200,0 \text{ кг/м}^3$ ;  $\eta = 2,54 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ;  $n_D = 1,4198$ .

Хлорид алюминия очищался от сопутствующих хлоридов по специально разработанной методике [3, 9, 12], которая включает в себя восстановление примесей в товарном препарате металлическим алюминием при температуре выше температуры тройной точки хлорида алюминия и пониженном давлении, отгонку очищенного продукта в парообразном состоянии, его конденсацию. Процесс восстановления, отгонки и конденсации проводили в динамическом режиме при перемещении зоны расплава вдоль реактора, располо-

женного вертикально и имеющего перетяжку в нижней части, на специально сконструированной установке.

Реактор заполняли исходной смесью хлорида алюминия и мелкодисперсного металлического алюминия, вакуумировали, герметизировали и помещали в трубчатую печь, снабженную термопарами для контроля температуры в верхней и нижней частях. В начальном положении в печи находится верхняя часть реактора. При нагревании до 463 К наблюдается плавление смеси, а при 483–503 К – ее кипение. Конструкция установки позволяет конденсировать и возвращать в жидкую фазу пары  $\text{AlCl}_3$  и хлоридов сопутствующих металлов для восстановления. Обращение жидкость–пар (стадия восстановления) длится 25–30 минут. После окончания стадии восстановления реактор начинали перемещать вверх с заданной скоростью. Вертикальное перемещение внутри трубчатой печи осуществлялось с помощью электромотора с редуктором. Скорость движения реактора регулировали так, чтобы получать хлорид алюминия в виде монолитной поликристаллической массы. В завершающей стадии процесса проводили отделение очищенного продукта от остатков методом отпайки по месту перетяжки реактора.

Данный способ очистки позволяет получать хлорид алюминия, содержащий не более  $10^{-3}$  масс. %  $\text{H}_2\text{O}$ , менее  $10^{-4}$  масс. % примесей железа и менее  $10^{-5}$  масс. % суммы хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов, и имеет существенные преимущества по чистоте получаемого продукта, производительности и дешевизне процесса перед широко применяемыми способами [39, 40].

Все операции по приготовлению смешанных растворителей и растворов хлорида алюминия проводили в инертной осушенной атмосфере бокса. Растворы хлорида алюминия готовили путем растворения заданного количества соли в индивидуальном или смешанном растворителе. Готовые бинарные растворители и растворы хранились в колбах с двойным шлифом в сухой инертной атмосфере защищенного от света бокса.

Приготовление композиций (бинарных растворителей и растворов  $\text{AlCl}_3$ ), содержащих диоксид серы, проводилось при температурах 255–253 К. После приготовления они запаивались в ампулы и хранились при температуре 263–268 К.

Спектры ЯМР регистрировались на импульсном фурье-спектрометре ЯМР СХР-200 фирмы Брюкер с внутренней стабилизацией по дейтерию. Исследуемые растворы в герметичной пробирке помещались коаксиально в ЯМР-ампулу, заполненную метанолом. Температура образцов измерялась по разнице химических сдвигов протонов метильной и гидроксильной групп в молекуле метанола. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 1 \text{ К}$ . Спектры ЯМР регистрировались при температуре 293 К. Химические сдвиги (ХС) сигналов ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (резонансная частота 52,13 МГц) измеряли относительно внешнего эталона – сигнала от комплекса

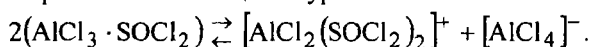
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (слегка подкисленный насыщенный водный раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении методом спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  растворов хлорида алюминия в указанных выше индивидуальных апротонных растворителях было выяснено, что увеличение концентрации  $\text{AlCl}_3$  от 0,05 м до 2 м, где м – моляльная концентрация, вызывает увеличение ширины сигналов, относящихся к присутствующим в растворах различным формам  $\text{Al}(\text{III})$  при незначительных изменениях величин их ХС. Увеличение ширины резонансных линий приводит к перекрыванию сигналов, соответствующих различным частицам, в спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . Все это значительно затрудняет идентификацию форм  $\text{Al}(\text{III})$  в растворах и интерпретацию спектроскопических данных. Применение же существующих методов математического разделения плохо разрешенных спектральных контуров на индивидуальные составляющие не всегда позволяет однозначно определять параметры индивидуальных компонент, особенно в случаях сильно перекрытых сигналов [41].

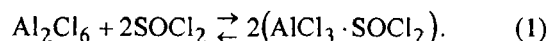
В связи с этими обстоятельствами для изучения модельных систем  $\text{AlCl}_3$  – ТХ – соразворитель была выбрана концентрация хлорида алюминия, равная 0,1 м. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  растворов с такой концентрацией соли в режиме накопления получаются за разумные экспериментальные времена и имеют достаточно высокое разрешение. Это позволяет с довольно высокой точностью определять параметры сигналов, наблюдающихся в спектрах, и проводить их отнесение к различным формам  $\text{Al}(\text{III})$ , сосуществующим в растворах, даже при комнатных температурах, не прибегая к математическому разделению сигналов и дополнительным модельным представлениям.

Спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м раствора хлорида алюминия в ТХ – малополярном ( $\epsilon = 9,25$ ; дипольный момент  $\mu = 1,44$  Д [42]) и малоосновном ( $\text{DN} = 0,4$  ккал/моль [42]) растворителе – характеризуется наличием синглета с ХС 97,4 м.д. и шириной сигнала 570 Гц, относящегося к сольвату хлорида алюминия состава  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$  [4, 43]. Образование указанного сольвата подтверждается данными работ [9, 44, 45]. Отсутствие сигналов от заряженных частиц в тионилхлоридных растворах с различной концентрацией  $\text{AlCl}_3$  в спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  [43] вероятно объясняется их малым количеством. Этот вывод хорошо согласуется с данными [45], согласно которым сольват  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$  в малой степени диссоциирует на заряженные частицы по уравнению



Именно этим и объясняется малая величина электропроводности ( $\approx 10^{-4}$  См/см [3,9,10]) растворов хлорида алюминия в ТХ.

Таким образом, исходя из данных, полученных методом спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$ , процесс взаимодействия  $\text{AlCl}_3$  с ТХ можно отобразить следующей схемой:



Большая полярность диоксида серы ( $\epsilon = 15,4$  ( $T = 273,4$  К);  $\mu = 1,62$  Д ( $T = 256,9$  К) [46]) по сравнению с ТХ приводит к тому, что в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м раствора  $\text{AlCl}_3$  в диоксиде серы (рис. 1) фиксируется четыре сигнала с ХС 99,3; 96,8; 88,9 и 77,0 м.д. [4,47]. Они расположены в области ХС  $^{27}\text{Al}$ , характерных для тетраординационных комплексов  $\text{Al}(\text{III})$  [48], и обусловлены формами  $[\text{AlCl}_{4-n}(\text{SO}_2)_n]^{n-1}$ . Сигнал с ХС 99,3 м.д. совпадает с известными значениями для аниона  $[\text{AlCl}_4]^-$  [48]. Нейтральной частице  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$  соответствует сигнал с ХС 96,8 м.д., а сигналы с ХС 88,9 и 77,0 м.д. обусловлены катионными комплексами  $[\text{AlCl}(\text{SO}_2)_3]^{2+}$  и  $[\text{AlCl}_2(\text{SO}_2)_2]^+$  соответственно [4, 47].

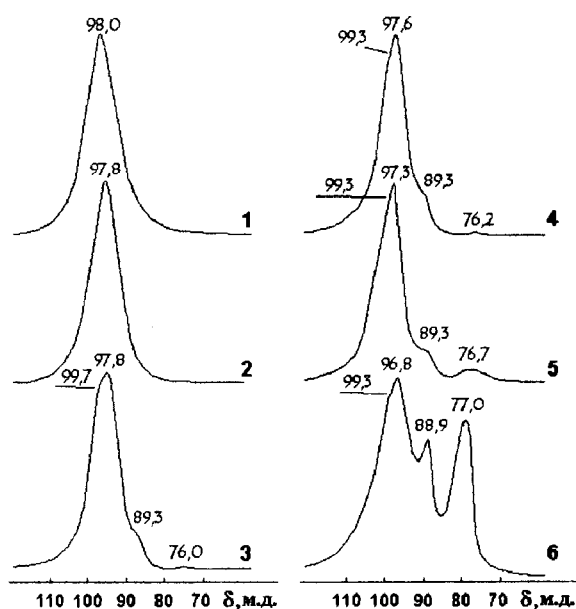
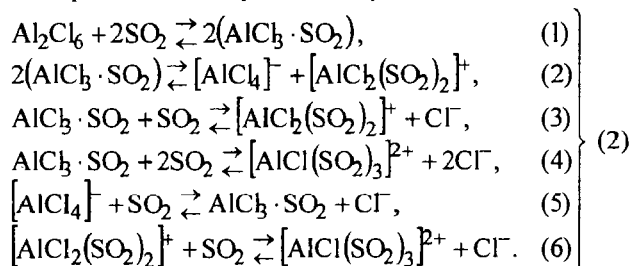


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанном растворителе  $\text{SOCl}_2 - \text{SO}_2$  (масс. %  $\text{SO}_2$ ): 1 – 8,22; 2 – 17,46; 3 – 47,65; 4 – 59,60; 5 – 79,83; 6 – 100

Таким образом в растворе хлорида алюминия в  $\text{SO}_2$  при температуре 293 К содержатся только четырехкоординационные частицы: одна нейтральная и три заряженные, что и обуславливает большую электропроводность растворов  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{SO}_2$  по сравнению с растворами  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{SOCl}_2$ . Исходя из полученных данных, процесс взаимодействия хлорида алюминия с диоксидом серы можно отобразить следующей схемой:



Данные, полученные при изучении 0,1 м растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанном растворителе  $\text{SOCl}_2 - \text{SO}_2$  методом ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (см. рис. 1), показывают, что при

содержании  $\text{SO}_2$  в смешанном растворителе 8,22 и 17,46 масс. % разрушения аддукта  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$  не наблюдается. Повышение концентрации  $\text{SO}_2$  до 47,65 масс. % приводит к тому, что в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  фиксируется сигнал с ХС 97,8 м.д., относящийся к сольвату состава  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ . Однако его образование (судя по величинам ХС) начинается, по-видимому, при содержании диоксида серы в смешанном растворителе более 20 масс. %. То есть в области концентраций 20 – 40 масс. %  $\text{SO}_2$  происходят процессы разрушения сольвата хлорида алюминия с тионилхлоридом и образования сольвата состава  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ . Дальнейшее повышение содержания диоксида серы в составе смешанного растворителя приводит к распаду  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$  по уравнениям (2)–(4) схемы (2) и появлению в растворе заряженных четырехкоординационных частиц. Однако следует отметить, что четкое разрешение сигналов, относящихся ко всем вышеуказанным формам  $\text{Al(III)}$ , наблюдается только в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м раствора  $\text{AlCl}_3$  в диоксиде серы.

Во многом схоже протекают процессы сольватации  $\text{AlCl}_3$  и в смешанном растворителе  $\text{SOCl}_2 - \text{CH}_3\text{NO}_2$ . В спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м раствора  $\text{AlCl}_3$  в НМ (рис. 2) обнаружены три интенсивных сигнала в области ХС 91-104 м.д. [4,43], которые характерны для тетракоординационных комплексов  $\text{Al(III)}$  [48]. Сигнал с ХС 98,5 м.д. относится к нейтральному аддукту  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ , с ХС 103,5 м.д. – к  $[\text{AlCl}_4]^-$ , а сигнал при 91,3 м.д. соответствует  $[\text{AlCl}_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)_2]^+$  [4,43]. Образование указанных частиц отмечается и при ИК-спектроскопическом изучении системы  $\text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{NO}_2$  [49]. Взаимодействие  $\text{AlCl}_3$  с НМ можно представить в виде следующей схемы:

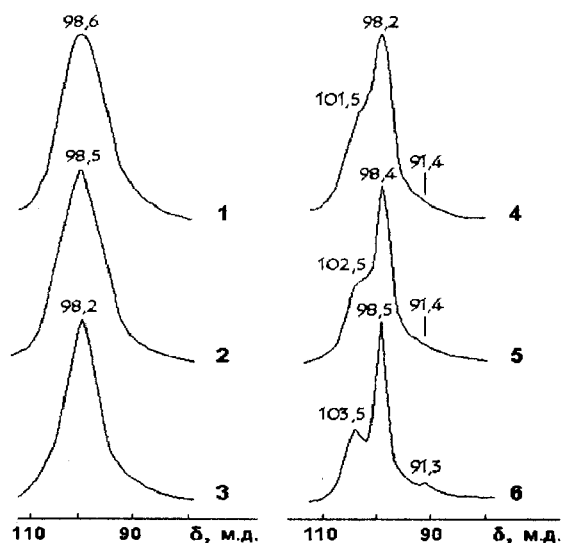
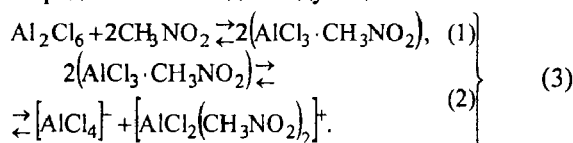
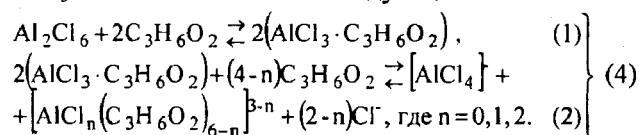


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанном растворителе  $\text{SOCl}_2 - \text{CH}_3\text{NO}_2$  (масс. %  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ): 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 40,0; 4 – 60,0; 5 – 80,0; 6 – 100

Результаты исследования 0,1 м растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанном растворителе ТХ – НМ методом спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (см. рис. 2), показывают, что в области концентраций 20–40 масс. % НМ происходит (появление сигнала с ХС 98,2 м.д., относящегося к  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ ) пересольватационный процесс и  $\text{AlCl}_3$  образует с НМ – растворителем с большей, чем у ТХ, донорной способностью ( $\text{DN} = 2,7$  ккал/моль [42]) и высокой полярностью ( $\epsilon = 36,7$ ;  $\mu = 3,17$  Д [42]) – сольват состава  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ . При концентрации НМ в составе смешанного растворителя более 40 масс. % происходит распад  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$  по уравнению (2) схемы (3). Сигналы, относящиеся ко всем трем формам  $\text{Al(III)}$ , видны во всех полученных спектрах растворов в области концентраций НМ, превышающей 40 масс. %, но четкое их разрешение, как и в случае с  $\text{SO}_2$ , наблюдается только в спектре раствора  $\text{AlCl}_3$  в индивидуальном НМ.

Совокупность данных, полученных методом спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  при изучении растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанных растворителях ТХ–НМ и ТХ– $\text{SO}_2$ , позволяет предположить, что донорная способность диоксида серы промежуточна между ТХ и НМ и соизмерима (а точнее незначительно превышает) с донорной способностью хлорид-иона.

В системе  $\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , где соразтворитель характеризуется малой полярностью ( $\epsilon = 7,38$ ;  $\mu = 1,75$  Д [42]) и довольно высокой основностью ( $\text{DN} = 16,5$  ккал/моль [42]), характер взаимодействия бинарного растворителя с электролитом существенно отличается от рассмотренных выше. Результаты, полученные при изучении 0,1 м растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанном растворителе ТХ–МА методом спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (рис. 3), показали, что практически во всей области составов бинарного растворителя определяющим является взаимодействие  $\text{AlCl}_3$  с МА [50]. В спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м  $\text{AlCl}_3$  в МА (см. рис. 3) обнаружены сигналы, относящиеся к  $[\text{AlCl}_4]^-$  (ХС 103,2 м.д.),  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (сигнал с ХС 86,0 м.д.) и смеси гексакоординационных частиц (сигнал с ХС 4,1 м.д.), состав которых можно выразить общей формулой  $[\text{AlCl}_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_{6-n}]^{3-n}$  [4, 50]. Основываясь на полученных данных, процесс взаимодействия  $\text{AlCl}_3$  с МА можно описать следующей схемой:



Для определения концентрации МА, при которой происходит полное связывание присутствующего в смешанном растворителе хлорида алюминия, методом ЯМР  $^{27}\text{Al}$  были изучены растворы  $\text{AlCl}_3$  в смеси ТХ–МА при изменении молярного отношения  $R_1 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$  от 0,40 до 1,30 (рис. 4). Из рисунка видно, что уже в области составов с  $R_1$  меньше единицы происходит замена ТХ в сольватной оболочке хлорида алюминия на МА (появление сигналов с ХС 91,4–93,9 м.д., относящихся к

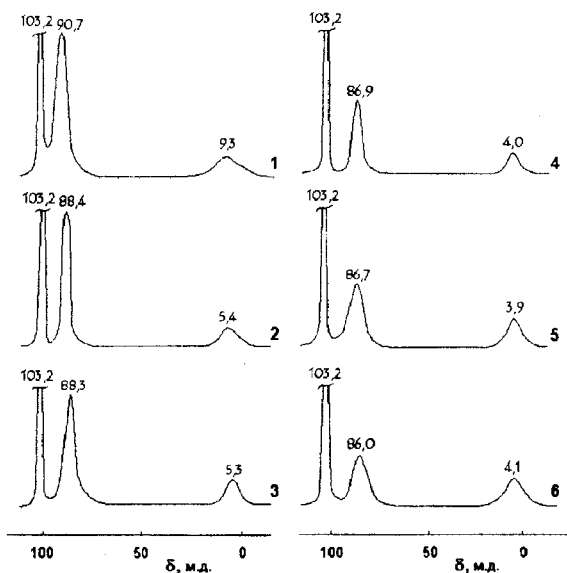


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанном растворителе  $\text{SOCl}_2 - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (масс. %  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ): 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 40,0; 4 – 60,0; 5 – 80,0; 6 – 100

$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ), то есть  $\text{AlCl}_3$  предпочтительнее сольватируется МА (что находится в полном соответствии с величинами донорных чисел растворителей). При  $R_1$  равном единице хлорид алюминия полностью связывается МА с образованием сольвата состава  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ . При  $R_1$  большем единицы спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м раствора хлорида алюминия характеризуются наличием двух сигналов, относящихся к  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  и  $[\text{AlCl}_4]^-$  (сигналы с ХС 93,8 м.д. и 102,2 м.д. соответственно). То есть при  $R_1 > 1$  в растворах хлорида алюминия в смеси ТХ–МА фиксируются практически те же частицы, что и в растворах  $\text{AlCl}_3$  в МА. Отсутствие в данных спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  сигналов от гексакоординационных частиц, вероятнее всего, объясняется их малым количеством.

Несколько иная картина наблюдается в системе  $\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Высокая полярность ПК ( $\epsilon = 65,0$ ;  $\mu = 4,98$  Д [42]) при значительной основности

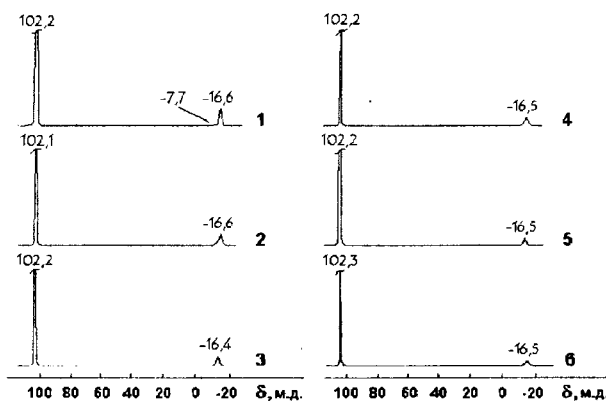


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанном растворителе  $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  (масс. %  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ): 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 40,0; 4 – 60,0; 5 – 80,0; 6 – 100

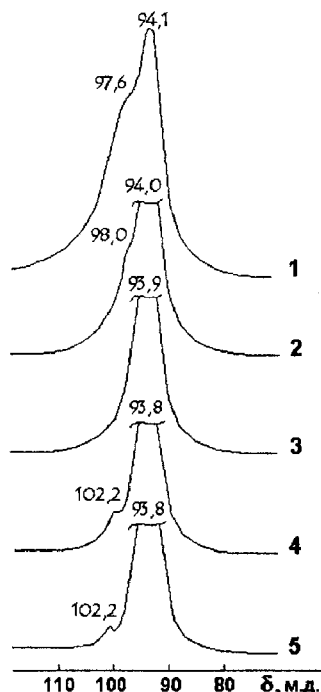


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанном растворителе  $\text{SOCl}_2 - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  при различных значениях молярного отношения  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$ : 1 – 0,4; 2 – 0,8; 3 – 1,0; 4 – 1,1; 5 – 1,3

( $\text{DN} = 15,1$  ккал/моль [42]) приводит к тому, что в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м раствора  $\text{AlCl}_3$  в ПК (рис. 5) наблюдаются только заряженные частицы: четырехкоординационная  $[\text{AlCl}_4]^-$  (ХС 102,2 м.д.) и смесь шестикоординационных общей формулы  $[\text{AlCl}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_{6-n}]^{3-n}$  (ХС -16,5 м.д.). Причем, по-видимому, в этой смеси преобладают частицы состава  $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_6]^{3+}$ . Как видно из спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м растворов  $\text{AlCl}_3$  в смеси  $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  практически во всей области составов смешанного растворителя состав частиц не меняется.

Выяснение области концентраций ПК, в которой происходит полное связывание присутствующего в смешанном растворителе ТХ–ПК хлорида алюминия, показало (рис. 6), что при молярном отношении  $R_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3 = 0,4 \div 0,6$  наблюдается смесь двух тетракоординационных частиц. Сигнал при 98,0-97,7 м.д. относится к сольва-

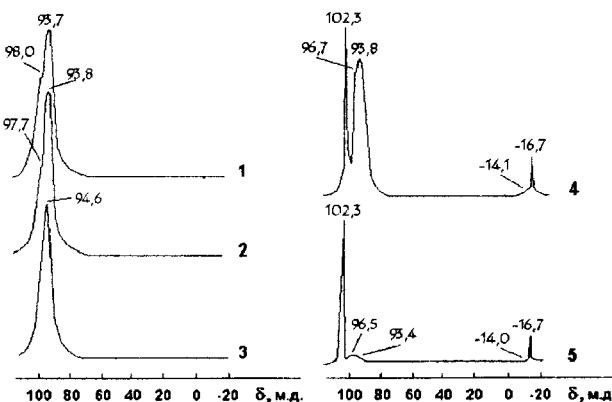
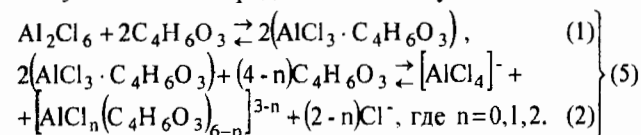


Рис. 6. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  растворов  $\text{AlCl}_3$  в смешанном растворителе  $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  при различных значениях молярного отношения  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ : 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,2



ту состава  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ , а при 93,7-93,8 м.д. — к сольвату  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . При  $R_2$  равном 0,8 сигнал от  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$  практически не виден на фоне интенсивного сигнала от сольвата  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Повышение  $R_2$  до единицы приводит к тому, что в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  такого раствора наблюдаются сигналы от пяти различных форм. Три сигнала обусловлены тетракоординационными частицами: одной заряженной —  $[\text{AlCl}_4]^-$  (сигнал с ХС 102,3 м.д.) и двух нейтральных —  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$  (сигнал с ХС 96,7 м.д.) и  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  (сигнал с ХС 93,8 м.д.), а два сигнала при -14,1 и -16,7 м.д. относятся к катионным гексакоординационным частицам состава  $[\text{AlCl}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_{6-n}]^{3-n}$ . Дальнейшее увеличение концентрации ПК в составе смешанного растворителя до  $R_2$ , равного 1,2, приводит к уменьшению доли нейтральных аддуктов, присутствующих в растворе, с синхронным увеличением содержания заряженных форм  $\text{Al(III)}$ . При  $R_2 > 1,2$  спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м растворов хлорида алюминия приобретают вид, аналогичный спектру раствора  $\text{AlCl}_3$  в чистом ПК.

На основании этих данных схему взаимодействия  $\text{AlCl}_3$  с ПК можно представить в следующем виде:



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

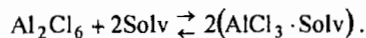
Результаты исследования методом спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  0,1 м растворов хлорида алюминия в смешанных растворителях, содержащих сольваточный и сольватонеактивный компоненты, свидетельствуют о доминирующей роли первого из них в процессах сольватации. Причем физико-химические свойства сольваточных растворителей определяют не только качественный состав и количественные соотношения форм  $\text{Al(III)}$ , присутствующих в растворах хлорида алюминия в бинарных растворителях, но и концентрационные интервалы, в которых сосуществуют те или иные частицы.

Так, в системах  $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--SO}_2$  и  $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--CH}_3\text{NO}_2$ , где сольваточные компоненты смешанного растворителя характеризуются малой основностью и довольно высокой полярностью, полное разрушение сольвата  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$  и образование нейтрального аддукта хлорида алюминия с сольваточным растворителем происходит в области концентраций 20–40 масс. % сольваточного компонента. При содержании в составе бинарного растворителя более 40 масс. % сольваточного компонента в системе  $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--SO}_2$  фиксируются следующие частицы:  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{AlCl}(\text{SO}_2)_3]^{2+}$  и  $[\text{AlCl}_2(\text{SO}_2)_2]^+$ , а в системе  $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--CH}_3\text{NO}_2$  —  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$  и  $[\text{AlCl}_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)_2]^+$ .

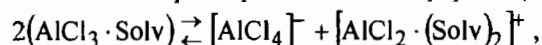
В системе  $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  высокое донорное число МА (сольваточного компонента в бинарном растворителе) определяет его влияние на количество частиц, присутствующих в растворах хлорида алюминия, при молярном отношении  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$  большем или равном единице. В таких растворах фиксируются  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  и смесь гексакоординационных частиц состава  $[\text{AlCl}_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_{6-n}]^{3-n}$ . В растворах с молярным отношением  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$  меньше единицы происходит разрушение сольвата  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$  и образование эквивалентного количества нейтрального аддукта  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , а при молярном отношении  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$  равном единице, хлорид алюминия полностью связывается МА с образованием  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ .

В системе  $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  процесс разрушения сольвата  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$  и образования сольвата  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  завершается при молярном отношении  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$  несколько большем единицы. Сольват  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  практически полностью распадается на  $[\text{AlCl}_4]^-$  и смесь гексакоординационных частиц состава  $[\text{AlCl}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_{6-n}]^{3-n}$ , которые присутствуют в растворе при молярном отношении  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$  большем или равном единице.

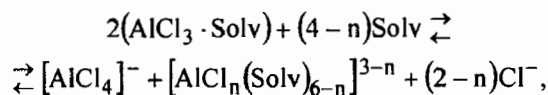
Исходя из полученных данных, процесс взаимодействия хлорида алюминия с апротонными растворителями в общем виде можно представить следующей схемой. Первой стадией этого процесса является образование нейтрального аддукта:



Вторая стадия зависит от свойств растворителя и может протекать по двум направлениям: с образованием только тетракоординационных форм  $\text{Al(III)}$ :



или с образованием  $[\text{AlCl}_4]^-$  и смеси гексакоординационных частиц:



где  $n = 0, 1, 2$ .

Совокупность данных, полученных методом спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  при изучении растворов  $\text{AlCl}_3$  в индивидуальных [4] и смешанных растворителях  $\text{TX--HM}$ ,  $\text{TX--SO}_2$ ,  $\text{TX--MA}$  и  $\text{TX--ПК}$ , подтверждает тот факт, что донорная способность растворителей играет заметную роль в процессе формирования структуры электролитных растворов. В связи с этим заметим, что для появления в растворах хлорида алюминия заряженных форм  $\text{Al(III)}$  необходимо, чтобы донорная способность растворителя превышала донорную способность хлорид-иона. Результаты проведенных исследований показывают, что в качестве порогового значения для сольваточного растворителя может являться величина донорного числа, равная 2,5 ккал·моль<sup>-1</sup>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Поваров Ю.М., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1983. 247 с.
2. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
3. Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1993. 220 с.
4. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т.42. С.122.
5. Noth H., Rurlander R., Wolfgardt P. // Z. Naturforsch. 1982. Bd.37. S.29.
6. Галинкер В.С. // Журн. общей химии. 1956. Т.26. С.1564.
7. Голуб А.М., Фам Ван Ча, Самойленко В.М. // Журн. физ. химии. 1970. Т.44. С.2779.
8. Szpak S., Venkatesetty H.V. // J. Electrochem. Soc. 1984. V.131. P.961.
9. Кузнецов Н.Н., Демахин А.Г., Демахина В.Т. // Исследования в области прикладной электрохимии. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1989. С.133.
10. Auburn J.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 1973. V.120. P.1613.
11. Schlaikjer C.R. // J. Power Sources. 1989. V.26. P.161.
12. Демахин А.Г., Дмитриенко В.П., Кузнецов Н.Н., Рогачев Ю.А. Коррозия литиевого электрода в электролитных системах на основе тионилхлорида / Саратов. гос. ун-т. Саратов, 1990. 11 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 21.06.90, № 456-хп90.
13. Mosier-Boss P.A., Szpak S., Smith J.J., Nowak R.J. // J. Electrochem. Soc. 1989. V.136. P.1282.
14. Билогур А.Я., Овсянников В.М., Демахин А.Г. // Электрохимия. 1993. Т.29. С.215.
15. Сагинашвили Р.М., Юрков В.Н., Кадомцева А.В. // Электрохимия. 1979. Т.15. С.201.
16. Dhamelincourt M.C., Wallart F., Lelieur J.P. // J. Power Sources. 1987. V.20. P.69.
17. Mac Donald R.S. // J. Electrochem. Soc. 1988. Vol.135. P.403.
18. Хомченко И.Б., Чернобривцева Р.Д., Исхаков Р.А.-Р. // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. "Литиевые источники тока". Новочеркасск, 1990. С.195.
19. Ивашкевич А.Н. и др. // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. "Литиевые источники тока". Новочеркасск, 1990. С.200.
20. Mogensen M. // J. Power Sources. 1987. V.20. P.53.
21. Заявка Франции № 2485271, МКИ Н 01 М 6/14.
22. Митчел Дж., Смит Д. Акватметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 427 с.
23. Ничуговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977. 200 с.
24. Дода С.А., Овруцкий М.И., Боровиков А.Я. // Заводская лаборатория. 1990. Т.56. С.22.
25. Пат. США № 2529671, кл. 23-203.
26. Пат. США № 72743, кл. С 01 В 17/45.
27. Общий практикум по органической химии / Пер. с нем. под ред. А.Н. Коста. М.: Мир, 1965. 678 с.
28. Физер Л. Современные методы эксперимента в органической химии. М.: Мир, 1960. С.405.
29. Пат. США № 2539679, кл. 23-203.
30. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970. Т.3. 477 с.
31. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
32. Wong M.K., Mekinney W.J., Popov A.J. // J. Phys. Chem. 1971. V.75. P.56.
33. Методы получения растворителей высокой чистоты. Обзорная информация ИРЕА / Г.А. Егоренко и др. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 68 с.
34. Jasinski R., Kirkland S. // Analyt. Chem. 1967. V.39. P.1663.
35. Титриметрические методы анализа неводных растворов / Под ред. В.Д. Безуглого. М.: Химия, 1986. 384 с.
36. Демахин А.Г., Пономаренко С.М., Юдина О.Ю. Физико-химические свойства некоторых апротонных диполярных растворителей. I. Зависимость объемных свойств растворителей от температуры / Саратов. гос. ун-т. Саратов, 1991. 24 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 20.05.91, № 233-хп91.
37. Wu I.-C., Fridman H.L. // J. Phys. Chem. 1970. V.70. P.2020.
38. Jasinski R., Burrows B., Kirkland S. // J. Electrochem. Soc. 1967. V.114. P.194.
39. Пат. США № 4371592, МКИ Н 01 М 4/58.
40. Пат. США № 3891458, МКИ Н 01 М 4/58.
41. Пономаренко С.М., Скляр В.П., Демахин А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т.42. С.91.
42. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
43. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т.36. С.18.
44. Вайтович Б.А., Звагольская Е.В., Туманова Н.Х. // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 6. С.46.
45. Mosier-Boss P.A. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1. 1989. V.85. P.11.
46. Неводные растворители / Под ред. Т.Ваддингтона. М.: Химия. 1971. 376 с.
47. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т.42. С.66.
48. Akitt J.W. // Progr. Magn. Resonan. Spectrosc. 1989. V.21. P.11.
49. Шилина М.И., Смирнов В.В. // Журн. общей химии. 1998. Т.68. С.1069.
50. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т.39. С.20.