

УДК 543:546.633

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ И ТЕТРАХЛОРАЛЮМИНАТА ЛИТИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ТИОНИЛХЛОРИД – ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ МЕТОДОМ 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 16.12.02 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al и ^7Li при температуре 293 К исследованы растворы хлорида алюминия и тетрахлоралюмината лития в смешанном растворителе тионилхлорид – пропиленкарбонат.

Solutions of aluminum chloride and lithium tetrachloroaluminate in mixed solvent thionylchloride – propylene carbonate had investigated by means of the ^{27}Al and ^7Li NMR spectroscopy under 293 K.

ВВЕДЕНИЕ

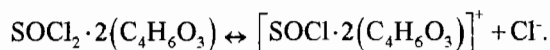
Неводные растворы уже давно нашли применение в современной науке, технике и технологии. Практическое использование неводных систем сыграло значительную роль в развитии таких областей науки, как физическая химия и электрохимия, что позволило интенсифицировать ряд ныне действующих производств электронной и электротехнической промышленности [1].

К настоящему времени одной из важных сфер применения неводных растворов стало их использование в качестве электролитных систем химических источников тока (ХИТ) с литиевым анодом, характеризующихся высокой плотностью разряда и возможностью работы в широком диапазоне внешних условий, в том числе и при низких температурах [2–5]. Причем элементы типа Li/SOCl_2 , в которых электролитными системами являются растворы солей $\text{Al}(\text{III})$ в тионилхлориде (ТХ), обладают наивысшими значениями удельной энергии [4]. Однако, несмотря на то, что ХИТ такого типа производятся промышленностью, они не лишены недостатков ("провал напряжения" и ряд других). Значительного прогресса в устранении существующих недостатков следует ожидать в создании новых электролитных систем, подбор которых играет ключевую роль в процессе разработки литиевых ХИТ [5].

Одним из возможных направлений улучшения эксплуатационных характеристик литиевых ХИТ на основе электродной пары Li/SOCl_2 является усложнение состава "традиционных" электролитных систем ($\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2$ и $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2$) путем введения совместимых с ТХ органических апротонных растворителей, обладающих большей основностью и/или диэлектрической проницаемостью [5]. К числу немногих таких растворителей относится пропиленкарбонат (ПК).

Введение дополнительного компонента в электролитную систему может существенно изменить ее свойства. Поэтому выяснение особенностей характера взаимодействия соль – растворитель в модифицированных электролитных системах позволит проводить направленный выбор сорастворителей для получения электролитных систем с заданными свойствами. Кроме того, данные о качественном составе и количественном соотношении форм $\text{Al}(\text{III})$, присутствующих в растворах хлорида алюминия и тетрахлоралюмината лития в бинарных растворителях на основе ТХ, оказываются полезными при рассмотрении транспортных свойств электролитных систем, коррозии литиевого электрода, электровосстановления SOCl_2 .

Сведения о свойствах электролитных систем, компонентами которых являются хлорид алюминия, тетрахлоралюминат лития, ТХ и ПК, весьма немногочисленны [6–8]. В [6] методами физико-химического анализа установлено, что в бинарной системе $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ образуется аддукт состава $\text{SOCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)$, который диссоциирует по схеме



В [7, 8] изучены температурные зависимости вязкости и электропроводности растворов тетрахлоралюмината лития в ПК с концентрацией соли вплоть до 1.8 моль/л, что позволило авторам определить числа сольватации, стоковые радиусы и коэффициенты диффузии катионов лития в данном растворе, а также константы диссоциации (уравнение Фуосса – Краусса) и константы ассоциации (уравнение Фуосса – Онзагера). Совершенно очевидно, что перечисленных сведений недостаточно для понимания процессов, протекающих как в электролитных системах, так и в источнике тока в целом.

В связи с вышесказанным авторами статьи проведено изучение методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al и ^7Li электролитных систем $\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ и $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ с целью установления характера взаимодействия растворенного вещества и растворителя, выявления форм существования частиц в растворах и выяснения влияния свойств 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 подготовки исходных веществ было уделено самое серьезное внимание.

Подготовка растворителей осуществлялась по схеме, предложенной нами в [5]. Содержание возможных примесей органических веществ определяли методом газо-жидкостной хроматографии (хроматограф МЕГА-5360). Идентификацию растворителей проводили ИК-спектроскопически (спектрометр ИКС-29), а также по значениям плотности, вязкости и показателя преломления при 298 К, соотнося их с наиболее достоверными данными, приведенными в [9]. Кроме того, по ИК-спектрам судили об отсутствии или присутствии возможных примесей и влаги. Количественное содержание воды в ПК определяли методом кулонометрического титрования по Фишеру [10, 11]. Методики подготовки ТХ и ПК, а также приготовления композиций бинарного растворителя подробно описаны в [12].

Одним из существенных требований, предъявляемых к солям, используемым при приготовлении электролитных систем литиевых ХИТ, является низкое содержание влаги (не более $3 \cdot 10^{-2}$ мас. %). Осушка солей до такого уровня представляет собой сложную задачу. В связи с этим операциям осушки и контроля влажности при подготовке солей уделялось значительное внимание. Качественное заключение о наличии или отсутствии влаги во всех используемых в работе солях делали на основе результатов термического анализа, который проводили в атмосфере сухого аргона (Derivatograph-С системы Paulik–Paulik–Erdey). Для количественного определения влажности солей готовили 1 м растворы в растворителях с известным содержанием влаги, методом кулонометрического титрования по Фишеру [10, 11, 13] находили концентрацию воды в растворе, а затем рассчитывали влажность соли. Ниже приводятся методики синтеза, очистки, осушки и идентификации солей, используемых в данной работе.

Методика получения и идентификация безводного хлорида алюминия описана в [12].

Для получения безводного хлорида лития использовали одноводный хлорид лития квалификации "ч", который подвергали дополнительной очи-

стке и осушке по следующей методике. Соль при активном перемешивании нагревали до 773–823 К и выдерживали в этих условиях в течение двух часов для выгорания органических включений. Прокаленную соль дважды перекристаллизовывали из метанола. Далее хлорид лития помещали в ампулу и при непрерывном перемешивании и вакуумировании (для этой цели использовали ротационный испаритель ИР-1М) нагревали до температур 573–623 К. При этих температурах соль выдерживали в течение 4–5 часов и в горячем состоянии переносили в сухую атмосферу бокса, охлаждали и расфасовывали в ампулы, которые затем запаивали. Идентификацию хлорида лития проводили методами рентгено- и термографического анализа. Содержание влаги в полученном продукте не превышало $(7-8) \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Тетрахлоралюминат лития не производится отечественной промышленностью, но может быть получен так называемым "толуольным методом" [14], который заключается в совместном растворении хлоридов лития и алюминия в толуоле при температуре его кипения с последующей кристаллизацией тетрачлоралюмината лития при охлаждении раствора до 303 К. Однако чаще для синтеза тетрачлоралюмината лития используют данные работы [15], в которой исследована фазовая диаграмма состояния системы $\text{LiCl} - \text{AlCl}_3$ и установлено существование соединения LiAlCl_4 , инконгруэнтно плавящегося при 419 К. В этой же работе приведены результаты рентгенографического исследования тетрачлоралюмината лития.

Основываясь на данных [15], мы провели синтез тетрачлоралюмината лития. Для этого в ампулу с перетяжкой помещали фиксированные навески хлоридов лития и алюминия. Ввиду значительной гигроскопичности исходных солей все операции по их взвешиванию и внесению в ампулы проводили в сухой атмосфере бокса. Ампулы вакуумировали, запаивали и нагревали на глицериновой бане до температуры 403 К. После плавления образующейся эвтектики проводили постепенный подъем температуры до 423 К (но не выше 452 К во избежание взрыва ампулы). При энергичном перемешивании расплава добивались полного растворения хлорида лития (для этого требовалось не менее трех часов). При этом образовывался однородный, прозрачный расплав светлорусового цвета, который выдерживали в изотермических условиях в течение 30–40 минут. Далее проводили закалку расплава путем резкого понижения температуры, вызывающую быструю кристаллизацию вещества светло-серого цвета.

Синтезированную соль идентифицировали методами термо- и рентгенографии. По данным дифференциально-термического анализа температура плавления полученного продукта равна 423 К, а температура плавления, определенная визуально-политермическим методом, равнялась 419 К. Содержание воды не превышало $(6-7) \cdot 10^{-3}$ мас. %.

При приготовлении электролитных растворов необходимо учитывать, что используемые растворители и соли весьма гигроскопичны, причем их гигроскопичность тем выше, чем ниже в них содержание влаги. В связи с этим все операции по приготовлению бинарных растворителей и растворов солей проводили в инертной и осушенной атмосфере бокса.

Растворы хлорида алюминия готовили путем растворения заданного количества соли в индивидуальном или смешанном растворителе. Как известно, растворение хлорида алюминия сопровождается большим выделением тепла, что вызывает сильный разогрев раствора, который стимулирует многочисленные побочные химические реакции, приводящие к изменению состава электролитного раствора. Поэтому принимали ряд мер, позволяющих избежать нежелательных явлений, но заметно усложняющих процедуру приготовления данных электролитных растворов, которую проводили следующим образом.

В колбу вводили необходимое количество растворителя (индивидуального или бинарного). Затем колбу с растворителем охлаждали до температур 273–283 К. После этого в колбу при постоянном перемешивании добавляли небольшими порциями расчетное количество хлорида алюминия.

Растворы тетрахлоралюмината лития в индивидуальных и бинарных растворителях с заданной концентрацией соли получали двумя способами: 1) растворением эквимольных количеств хлоридов лития и алюминия; 2) растворением тетрахлоралюмината лития. Операции по приготовлению растворов тетрахлоралюмината лития в обоих случаях в целом аналогичны описанному выше для приготовления растворов хлорида алюминия, но с некоторыми отличиями. Так, в первом случае в растворитель вначале вводили всю навеску хлорида лития, затем через 10–15 минут добавляли хлорид алюминия, как было описано выше. Растворение хлорида лития протекает довольно медленно и требует тщательного диспергирования соли. Для полного растворения хлорида лития и установления равновесия растворы выдерживали при постоянном перемешивании в течение двух недель. Второй путь приготовления растворов тетрахлоралюмината лития менее трудоемок. Обусловлено это, во-первых, тем, что растворение тетрахлоралюмината лития протекает значительно быстрее и для достижения равновесия необходимо 3–5 суток. Во-вторых, растворение тетрахлоралюмината лития не сопровождается большим тепловым эффектом, что позволяет исключить операцию предварительного охлаждения растворителя.

Готовые бинарные растворители и растворы хранили в колбах с двойным шлифом в сухой инертной атмосфере защищенного от света бокса.

Спектры ЯМР регистрировали на импульсном фурье-спектрометре ЯМР СХР-200 фирмы Брукер с внутренней стабилизацией по дейтерию. Исследуе-

мые растворы в герметичной пробирке помещались коаксиально в ЯМР-ампулу, заполненную метанолом. Температуру образцов измеряли по разнице химических сдвигов протонов метильной и гидроксильной групп в молекуле метанола. Точность поддержания температуры составляла ± 1 К. Спектры ЯМР регистрировались при температуре 293 К.

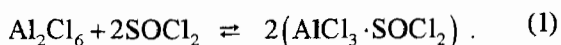
Химические сдвиги (ХС) сигналов ЯМР ^{27}Al (резонансная частота 52.13 МГц) измеряли относительно внешнего эталона – сигнала от комплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (слегка подкисленный насыщенный водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$).

ХС сигналов ЯМР ^7Li (резонансная частота 77.74 МГц) измеряли относительно внешнего эталона, в качестве которого выступал 0.1 м раствор перхлората лития в нитрометане.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как сообщалось ранее [12, 16, 17], в спектре ЯМР ^{27}Al 0.1 м раствора хлорида алюминия в ТХ – малополярном ($\epsilon = 9.25$; $\mu = 1.44$ Д [9]) и малоосновном ($\text{DN} = 0.4$ ккал/моль [9]) растворителе – наблюдается только один сигнал с ХС 97.4 м.д., который относится к сольвату хлорида алюминия состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$. Факт образования указанного сольвата в системе $\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2$ подтверждается данными, опубликованными в ряде работ [18–20]. Наиболее вероятной причиной отсутствия сигналов от заряженных форм $\text{Al}(\text{III})$ в спектрах ЯМР ^{27}Al тионилхлоридных растворов хлорида алюминия [16] является их незначительная концентрация. Этот вывод хорошо согласуется с результатами, приведенными в [20], в соответствии с которыми сольват $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ в малой степени диссоциирует на заряженные частицы. Именно этим можно объяснить низкую электропроводность ($\approx 10^{-4}$ См/см [5, 19, 21, 22]) растворов хлорида алюминия в ТХ.

Исходя из полученных методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al данных, взаимодействие хлорида алюминия с ТХ можно представить в виде следующей схемы [12, 16, 17]:



В спектре ЯМР ^{27}Al 0.1 м раствора хлорида алюминия в ПК-растворителе, характеризующемся высокой полярностью ($\epsilon = 65.0$; $\mu = 4.98$ Д [9]) и довольно высокой основностью ($\text{DN} = 15.1$ ккал/моль [9]) – наблюдаются (рис. 1) сигналы только от заряженных форм $\text{Al}(\text{III})$: тетракоординационной $[\text{AlCl}_4]^-$ (ХС – 102.2 м.д.) и смеси гексакоординационных 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 $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_6]^{3+}$.

Спектры ЯМР ^{27}Al 0.1 м растворов хлорида алюминия в бинарном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (см. рис. 1) свидетельствуют о том, что при измене-

вания тетрахлоралюмината лития. Подтверждением сказанному является полученный ранее [16] спектр ЯМР ^{27}Al 1.0 м раствора тетрахлоралюмината лития в ТХ, в котором высокая концентрация $[\text{AlCl}_4]^-$ отражается наличием интенсивного сигнала с ХС 103.1±0.3 м.д., а малое содержание хлорида алюминия, связанного ТХ, – слабым сигналом с ХС 97.8±0.3 м.д.

Высокое значение $K_{\text{равн}}$ процесса образования тетрахлоралюмината лития, очевидно, объясняется тем, что донорная способность ТХ ниже, чем у хлорид-иона. По этой причине ТХ преимущественно взаимодействует не с хлоридом алюминия, а, учитывая меньшую акцепторную способность Li^+ по сравнению Al^{3+} , с хлоридом лития, сольватировав катион лития. Дополнительным доводом в пользу этого объяснения служат данные, полученные при исследовании системы $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2$ методом спектроскопии КР [23]. Следовательно, введение в электролитную систему $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2$ растворителя с большей основностью должно приводить к сдвигу равновесия (3) влево, в соответствии с чем в растворе должно фиксироваться большее количество хлорида алюминия, связанного вводимым растворителем. И действительно, факт смещения равновесия (3) четко фиксировался в изученных ранее системах: $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2 - \text{нитрометан}$ [16], $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2 - \text{метилацетат}$ [24] и $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2 - \text{SO}_2$ [25].

Как указывалось выше, значение донорного числа ПК намного превышает соответствующую величину для ТХ. В связи с этим следует ожидать значительного изменения $K_{\text{равн}}$ процесса образования тетрахлоралюмината лития и структуры образующихся растворов при введении ПК в электролитную систему $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2$. Учитывая то обстоятельство, что величины донорных чисел ПК и метилацетата ($\text{DN} = 16.5$ ккал/моль, [9]) довольно близки между собой, а также данные, полученные при изучении электролитной системы $\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al были изучены 1.0 м растворы тетрахлоралюмината лития в смешанном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ при изменении молярного отношения $R_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ от 0.39 до 1.47. При расчете указанного молярного отношения количество соли соответствовало образованию 1.0 м раствора тетрахлоралюмината лития в ТХ.

Сравнение спектров ЯМР ^{27}Al 1.0 м растворов тетрахлоралюмината лития в бинарном растворителе, приготовленных двумя способами (см. выше), показало, что отличий в числе частиц, фиксируемых в спектрах ЯМР ^{27}Al , не наблюдается. Однако следует отметить, что в спектрах ЯМР ^{27}Al растворов, приготовленных растворением эквимольных количеств хлоридов лития и алюминия, выше разрешение сигналов, относящихся к гексакоординационным формам Al(III) . В то время как в спектрах ЯМР ^{27}Al растворов, полученных растворением предвари-

тельно синтезированного тетрахлоралюмината лития, несколько лучшее разрешение характерно для сигналов, относящихся к нейтральным аддуктам хлорида алюминия.

Спектры ЯМР ^{27}Al 1.0 м растворов тетрахлоралюмината лития в смешанном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ при различных значениях молярного отношения $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ (рис.3) свидетельствуют о том, что в данной электролитной системе наблюдается картина, практически аналогичная описанной выше для системы $\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Так, введение даже небольших количеств ПК ($R_2 = 0.39$) в систему $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2$ вызывает появление в растворе новых частиц: тетракоординационной $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (сигнал с ХС 93.6 м.д.), трех катионных гексакоординационных – состава $[\text{AlCl}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_{6-n}]^{3-n}$, где $n = 0, 1, 2$ (сигналы в области ХС -11 ÷ -16 м.д.). Увеличение R_2 до 0.78 приводит к увеличению содержания катионных гексакоординационных форм Al(III) и уменьшению содержания в растворах $[\text{AlCl}_4]^-$ и нейтральных аддуктов хлорида алюминия. Объясняется это тем, что вводимый ПК вступает во взаимодействие преимущественно с присутствующим в растворе $[\text{AlCl}_4]^-$, вызывая его разрушение с образованием сольвата $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, который рас-

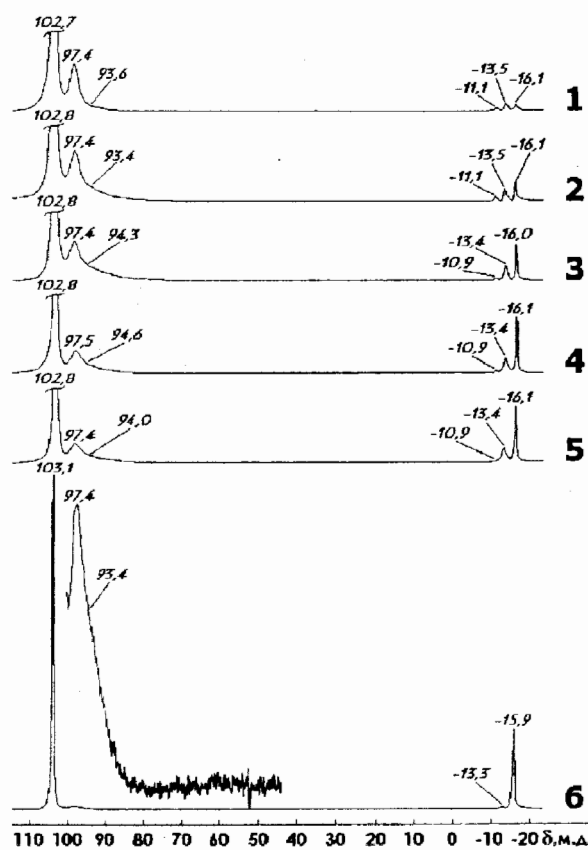


Рис.3. Спектры ЯМР ^{27}Al растворов LiAlCl_4 в смешанном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ при различных значениях молярного отношения $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$: 1 – 0.39; 2 – 0.59; 3 – 0.78; 4 – 1.00; 5 – 1.18; 6 – 1.47

падает на $[AlCl_4]^-$ и катионные гексакоординационные частицы. В связи с этим следует подчеркнуть, что сигнал с ХС 102.8 ± 0.1 м.д., наблюдаемый в спектрах ЯМР ^{27}Al данных растворов, в меньшей степени обусловлен присутствием в растворах "исходного" $[AlCl_4]^-$, а в большей – образующегося при распаде сольвата $AlCl_3 \cdot C_4H_6O_3$, протекающего по уравнению (26).

Дальнейшее увеличение концентрации ПК в составе смешанного растворителя до $R_2 = 1.47$, приводящее к увеличению основности и полярности среды, вызывает усиление распада нейтрального аддукта $AlCl_3 \cdot C_4H_6O_3$ на заряженные частицы и разрушение сольвата $AlCl_3 \cdot SOCl_2$ с образованием $AlCl_3 \cdot C_4H_6O_3$. Последний в свою очередь также распадается на заряженные частицы, чем и объясняется уменьшение содержания нейтральных аддуктов хлорида алюминия и увеличение концентрации заряженных форм $Al(III)$. При R_2 больше 1.47 в спектрах ЯМР ^{27}Al растворов тетрахлоралюмината лития фиксируются такие же частицы, как и в спектрах ЯМР ^{27}Al растворов хлорида алюминия в смешанном растворителе $SOCl_2 - C_4H_6O_3$ (см. рис.1).

Таким образом, данные, полученные при изучении 1.0 м растворов тетрахлоралюмината лития в бинарном растворителе $SOCl_2 - C_4H_6O_3$ методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al , показывают, что введение в электролитную систему $LiAlCl_4 - SOCl_2$ такого высокополярного и высокодонорного растворителя, как ПК, приводит к смещению равновесия (3) в сторону образования хлоридов лития и алюминия, а также к значительному изменению структуры образующихся растворов.

В спектрах ЯМР 7Li растворов тетрахлоралюмината лития в смешанном растворителе $SOCl_2 - C_4H_6O_3$ при изменении молярного отношения $C_4H_6O_3/AlCl_3$ от нуля до 1.47 наблюдаются узкие (0.3 ± 0.4 Гц) синглеты, величины ХС которых приведены ниже:

Молярное отношение $C_4H_6O_3/AlCl_3$	0.00	0.39	0.59	0.78	1.00	1.18	1.47
ХС ЯМР 7Li , м.д.	-2.190	-1.857	-1.828	-1.822	-1.806	-1.783	-1.372

Анализ данных показывает, что при значениях молярного отношения R_2 меньше или равных единице катион лития сольватирован ТХ. Отсутствие в спектрах ЯМР 7Li таких растворов сигналов, относящихся к катиону лития, сольватированному ПК, может объясняться либо их малым количеством, либо тем, что вводимый ПК преимущественно взаимодействует с различными формами $Al(III)$, присутствующими в растворах. В пользу второго объяснения служит наблюдаемое уменьшение интенсивности сигналов ЯМР 7Li при увеличении молярного отношения R_2 от нуля до единицы, обусловленное разрушением части тетрахлоралюмината лития при введении ПК в систему $LiAlCl_4 - SOCl_2$ и выпадением в осадок, из-за малой растворимости в данной

системе, хлорида лития. Последнее было подтверждено химическим анализом донной фазы, образующейся в рассматриваемых растворах.

Повышение содержания ПК в составе смешанного растворителя $SOCl_2 - C_4H_6O_3$ до R_2 , равного 1.47, приводит к резкому уменьшению концентрации катионов лития в растворе, вызванному практически полным разрушением тетрахлоралюмината лития. Оставшиеся в растворе катионы лития (за счет собственной растворимости хлорида лития в данной системе), по-видимому, сольватируются избыточным ПК, что и находит отражение в значительном изменении величины ХС ($\delta = -1.372$ м.д. при $R_2 = 1.47$) при практически постоянной ширине сигнала. Для выяснения вопроса – связано ли это изменение в величинах ХС сигналов ЯМР 7Li с уменьшением концентрации катионов лития в растворе или же с пересольватационным процессом – методом спектроскопии ЯМР 7Li были исследованы растворы с различной концентрацией перхлората лития в индивидуальном ПК, в которых катион лития заведомо сольватирован ПК. Сравнение значений ХС сигналов ЯМР 7Li , наблюдаемых в пропиленкарбонатных растворах перхлората лития, с полученными при исследовании растворов тетрахлоралюмината лития в бинарном растворителе $SOCl_2 - C_4H_6O_3$ при различных значениях молярного отношения $C_4H_6O_3/AlCl_3$ показало, что величина ХС, равная -1.372 м.д., действительно соответствует катиону лития, сольватированному ПК. То есть при значениях молярного отношения $C_4H_6O_3/AlCl_3$ больше 1.18 происходит замена молекул ТХ в сольватной оболочке катиона лития на молекулы ПК.

Таким образом, изучение электролитной системы $LiAlCl_4 - SOCl_2 - C_4H_6O_3$ методом спектроскопии ЯМР 7Li полностью подтвердило результаты, полученные при исследовании этой же системы методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al и 7Li растворов хлорида алюминия и тетрахлоралюмината лития в смешанном растворителе, состоящем из ТХ и ПК, свидетельствуют о доминирующей роли пропиленкарбоната в процессах сольватации указанных солей. Причем физико-химические свойства ПК определяют не только качественный состав и количественные соотношения форм $Al(III)$, присутствующих в растворах хлорида алюминия и тетрахлоралюмината лития в бинарном растворителе, но и концентрационные интервалы, в которых сосуществуют те или иные частицы.

В электролитной системе $AlCl_3 - SOCl_2 - C_4H_6O_3$ по данным спектроскопии ЯМР ^{27}Al процесс разрушения сольвата $AlCl_3 \cdot SOCl_2$ и образования сольвата $AlCl_3 \cdot C_4H_6O_3$ завершается при молярном отношении $C_4H_6O_3/AlCl_3$ несколько больше 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 $[\text{AlCl}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_{6-n}]^{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$), которые присутствуют в растворе при молярном отношении $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ больше или равном единице.

Аналогичная картина наблюдается при исследовании методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al и другой электролитной системы – $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Начало разрушения тетрачлоралюмината лития наблюдается уже при введении в электролитную систему $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2$ даже небольших количеств ПК, а завершается – при молярном отношении $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ больше единицы. Причем при молярном отношении $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ меньше или равном единице ПК преимущественно взаимодействует с $[\text{AlCl}_4]^-$, а при большем – взаимодействует и с $[\text{AlCl}_4]^-$, и с $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$. Результатом этого взаимодействия является разрушение указанных форм $\text{Al}(\text{III})$, выпадение хлорида лития в осадок и появление в растворах сольвата $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, который, так же, как и в системе $\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, практически полностью распадается на анионную частицу $[\text{AlCl}_4]^-$ и смесь катионных частиц состава $[\text{AlCl}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_{6-n}]^{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$).

Изучение электролитной системы $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ методом спектроскопии ЯМР ^7Li показало, что при молярном отношении $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ меньше или равном единице катион лития сольватирован ТХ, а при $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ больше единицы – сольватирован ПК. Этот факт свидетельствует о расходе вводимого ПК на взаимодействие с $[\text{AlCl}_4]^-$ и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$, который только после полного разрушения указанных частиц замещает молекулы ТХ в сольватной оболочке катиона лития.

Совокупность результатов, полученных при исследовании электролитной системы $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al и ^7Li , показывает, что введение в электролитную систему $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2$ такого высокополярного и высокодонорного растворителя, как ПК, вызывает значительное изменение константы образования тетрачлоралюмината лития и структуры образующихся растворов, а также является иллюстрацией больших акцепторных свойств $\text{Al}(\text{III})$ по сравнению с катионом лития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1984. Т.29. С.2.
2. 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.
3. Лидоренко Н.С., Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. С. 72.
4. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992.
5. Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1993.
6. Ибраева Э.М., Костынюк В.П., Толмачева Л.И. Исследование физико-химических свойств систем, содержащих хлористый тионил. Л., 1981. Деп. в ОНИИТЭХИМ 27.10.81, № 924-Д81.
7. Тимофеева Н.В., Зингель Э.М., Кедринский И.А. // Журн. физ. химии. 1979. Т.53. С.447.
8. Тимофеева Н.В., Зингель Э.М., Кедринский И.А. Исследование ассоциации электролитов в апротонных диполярных растворителях. Красноярск, 1980. 10 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 26.01.81, № 80хп-Д81.
9. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989.
10. Митчел Дж., Смит Д. Аквометрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
11. Ничеговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977.
12. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1, №1, 2. С.86.
13. Котова В.Н. и др. // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36. С.1506.
14. Пат. 4076794 США, МКИ С 01 D 3/00.
15. Морозов А.И., Кузнецов В.Г., Максимова С.И. // Журн. неорг. химии. 1971. Т. 16. С. 3353.
16. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. С. 18.
17. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. С. 122.
18. Вайтович Б.А., Звагольская Е.В., Туманова Н.Х. // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 6. С. 46.
19. Кузнецов Н.Н., Демахин А.Г., Демахина В.Т. // Исследования в области прикладной электрохимии. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1989. С.133.
20. Mosier-Boss P.A. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt.1. 1989. V.85. P.11.
21. Auburn J.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 1973. V.120. P.1613.
22. Szpak S., Venkatesetty H.V. // J. Electrochem. Soc. 1984. V.131. P.961.
23. Mosier-Boss P.A., Szpak S., Smith J.J., Nowak R.J. // J. Electrochem. Soc. 1989. V.136. P.1282.
24. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т.39. С.20.
25. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т.42. С.66.