

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.056

СИНТЕЗ И ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА

© 2021 г. М. В. Мاستрюков<sup>а</sup>, Л. И. Демина<sup>б</sup>, Л. В. Моисеева<sup>а, с</sup>,  
А. Д. Солдаткина<sup>д</sup>, М. Н. Бреховских<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>д</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: mbrekh@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

После доработки 12.03.2021 г.

Принята к публикации 13.03.2021 г.

Изложены результаты исследований по разработке физико-химических основ синтеза и глубокой очистки тетраоксида олова. Образцы SnCl<sub>4</sub> были синтезированы из элементов в специально сконструированной кварцевой установке. Синтезированный SnCl<sub>4</sub> очищали ректификацией на ситчатой колонне. Методом масс-спектрометрического анализа обнаружено, что содержание примесей свинца после ректификационной очистки SnCl<sub>4</sub> уменьшается от 120 до 2 м. д., а также значительно снижаются примеси остальных металлов. Рассчитаны коэффициенты разделения в системе жидкость–пар для трудноразделимых примесей. Чистота образцов SnCl<sub>4</sub> подтверждена методами ИК- и КР-спектроскопии. Получены образцы SnCl<sub>4</sub> с содержанием микропримесей 10<sup>-4</sup> мас. %.

**Ключевые слова:** четырехвалентное олово, ректификация, оловоорганические соединения

**DOI:** 10.31857/S0044457X21070072

ВВЕДЕНИЕ

Соединения четырехвалентного олова широко используются в органическом синтезе [1–5]. Значительное внимание уделено оловоорганическим карбоксилатным комплексам, поскольку они находят широкое применение в промышленности в качестве катализаторов, противообрастающих агентов, консервантов для древесины, средств защиты растений и т.д. [1, 6].

Оловоорганические соединения (IV) используются как потенциальные биологические средства при лечении различных заболеваний [7, 8]. Из-за биологической активности оловоорганические соединения (IV) нашли применение в ветеринарии, а также в качестве антибактериальных, противогрибковых, противоопухолевых, противомалярийных [9] и амебицидных [10] препаратов.

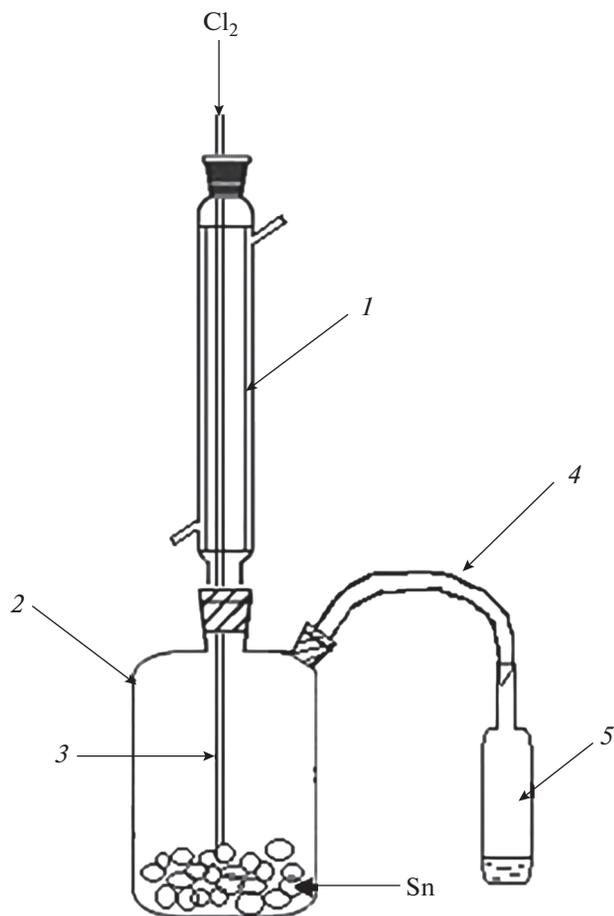
Моно- и диоловоорганические соединения обладают высокой каталитической активностью из-за связывающей способности неподеленной пары электронов у олова [11, 12]. В химическом синтезе оловоорганические соединения (IV) используются в качестве катализаторов этерификации и переэтерификации [13]. Катализаторы на основе олова не разлагаются при высоких темпе-

ратурах. Катализаторы на основе оловоорганического соединения (IV) используются для образования различных типов полимеров, которые применяются для нанесения покрытий [14].

Тетраоксид олова является как прекурсором для синтеза оловоорганических соединений, так и катализатором в органическом синтезе [15]. Присутствие примесей в четырехвалентных соединениях галогенидов олова приводит к изменениям их характеристик и физических свойств, которые могут существенно отличаться от свойств тех же соединений высокой чистоты [16–18].

В технологии получения особо чистых веществ используются адсорбционные методы очистки, которые обладают высокой селективностью к извлечению ряда микропримесей и применимы для газов, жидкостей и растворов, а также не требуют использования высоких температур. Однако решающую роль в данном методе играют выбор адсорбента и его подготовка [19].

Другим способом получения особо чистых веществ является дистилляционный метод, который применим и к жидкостям, и к твердым веществам. Преимущество данного способа заключается в простом аппаратном оформлении по



**Рис. 1.** Установка синтеза тетрахлорида олова: 1 – дефлегматор, 2 – куб, 3 – кварцевая трубка, 4 – кварцевый “рукав”, 5 – приемник.

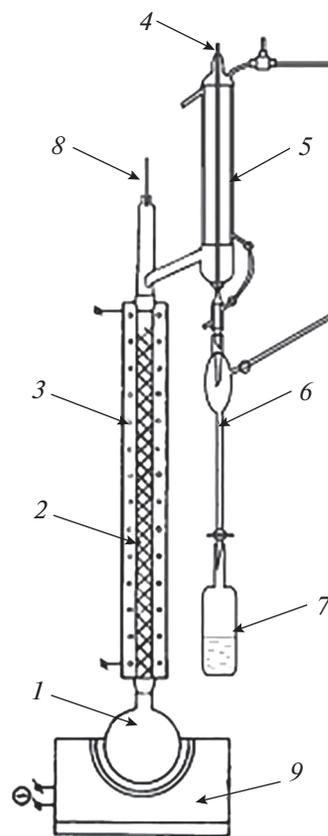
сравнению с ректификационными методами, которые требуют гораздо более тщательной подготовки оборудования [20].

Цель работы – разработка физико-химических основ синтеза и глубокой очистки  $\text{SnCl}_4$  от примесей методом высокотемпературной ректификации с получением образцов чистотой 99.999 мас. % (марки 5N).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали Sn (ч., Lanhit.ltd) и  $\text{Cl}_2$  (ч., Lanhit.ltd). Для синтеза четыреххлористого олова собирали кварцевую установку, состоящую из дефлегматора (холодильника), куба, кварцевого рукава и приемника для отбора синтезированного хлорида олова (рис. 1).

Глубокую очистку тетрахлорида олова проводили в кварцевой ситчатой ректификационной колонне, изготовленной из кварца особой чистоты (рис. 2). Ректификационная колонна является



**Рис. 2.** Схема установки глубокой очистки тетрахлорида олова: 1 – куб, 2 – ситчатая колонна, 3, 9 – печь сопротивления, 4 – игольчатый вентиль, 5 – холодильник, 6 – кварцевая воронка, 7 – приемник, 8 – термометр

цельнопаянной; скорость отбора регулируется с помощью игольчатого вентиля. Загрузку в куб и отбор проб осуществляли в условиях, исключающих контакт тетрахлорида с окружающей атмосферой. Температуру в кубовой части поддерживали  $120^\circ\text{C}$ , в колонне –  $113^\circ\text{C}$ . Скорость отбора проб составляла 1 мл/мин. Отбор каждой фракции составлял 25 мл.

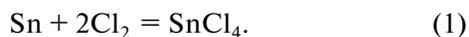
Примесный состав определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo). Коэффициенты разделения для системы жидкость–пар на основе  $\text{SnCl}_4$  определяли методом равновесной перегонки в ампуле по методике [21]. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на спектрометре комбинационного рассеяния inVia Renishaw. Возбуждение производили лазерным излучением с длиной волны  $\lambda = 633 \text{ нм}$  и мощностью  $<1 \text{ мВт}$  с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Jasco FT/IR-6600 методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке с алмазным кристаллом в диапазоне  $4000\text{--}225 \text{ см}^{-1}$ .

**Таблица 1.** Содержание примесей в синтезированном SnCl<sub>4</sub> после ректификационной очистки

Примесь	$C \times 10^{-4}$ , мас. %			
	фракция SnCl <sub>4</sub>			
	после синтеза	головная фракция	основная фракция	кубовый остаток
Al	45	15	2	10
B	3	2	<1.0	<2.0
Ba	5	<0.4	<0.4	<0.4
Bi	20	5	<1.0	3
Ca	6	2	<1.0	4
Cd	<1.0	<1.0	<0.2	<0.2
Co	<1.0	<1.0	<0.4	<0.4
Cr	5	<1.0	<0.5	<0.5
Cu	30	2	<0.5	<0.5
Fe	60	10	<1.0	5
Ge	20	18	<0.5	<0.5
K	<1.0	<0.5	<0.5	<0.5
Li	<1.0	<1.0	<0.1	<0.1
Mg	5	<1.0	<1.0	2
Mn	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Na	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ni	10	3	<0.5	<0.5
Pb	120	20	2	5
Sb	20	10	<1.0	4
Si	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3
Sr	<1.0	<1.0	<0.5	<1.0
Ti	2	<1.0	<0.5	<1.0
V	<1.0	<0.5	<0.5	<1.0
Zn	15	6	<1.0	2

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе синтеза лежит уравнение химической реакции взаимодействия металлического олова и хлора:



Энтальпия реакции (1)  $\Delta H_{298}^{\circ} = -528.9$  кДж/моль [22] составляет отрицательную величину и характеризует экзотермический процесс. Именно поэтому необходимо охлаждать дефлегматор во время синтеза, в котором конденсируется образующийся хлорид олова, и, регулируя температурные режимы, отводить его через кварцевый рукав в приемник. В процессе синтеза температура в кубе будет постоянно увеличиваться за счет выделения огромного количества тепла, поэтому нагревание в кубе необходимо проводить только в начале синтеза для инициирования реакции (рис. 1).

В процессе очистки тетрахлорида олова на ситчатой ректификационной колонне отобрали

8 проб: 2 головные фракции, 4 основные фракции и 2 фракции кубового остатка. Все пробы отличались не только по примесному составу, как будет показано ниже, но и по цвету – от бесцветного до рыжего.

Полагаем, что все примеси металлов присутствуют в виде хлоридов, и селективность в хлорировании примесей маловероятна. Примесный состав определяли с применением метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для 4 проб тетрахлорида олова, а именно: полученного после синтеза из элементов, головной фракции, основной фракции, кубового остатка. В табл. 1 представлено содержание примесей в образцах SnCl<sub>4</sub>, полученное из значений, записанных на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo).

Как и в случае с диiodидом олова [23], тетрахлорид олова загрязнен нежелательными примесями тяжелых металлов: Fe, Pb, Cu, Al и др. Как

**Таблица 2.** Коэффициенты распределения для некоторых примесей SnCl<sub>4</sub>

Примесь	BiCl <sub>3</sub>	GeCl <sub>4</sub>	CuCl	FeCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>
<i>t</i> <sub>пл.</sub> , °C	234	−49.5	426	306	192.4	498
Концентрация, мас. %	0.2	0.2	0.3	0.6	0.45	1.2
$\alpha_{\text{эксп}}$	2.51 ± 0.01	14.5 ± 0.01	8.2 ± 0.01	1.33 ± 0.01	2.27 ± 0.01	7.4 ± 0.01
$\alpha_{\text{расч}}$	2.19	14.15	7.18	1.35	2.15	6.13

видно из табл. 1, содержание свинца в SnCl<sub>4</sub> до ректификационной очистки значительно превышает содержание остальных примесей. Показано, что после ректификационной очистки SnCl<sub>4</sub> содержание примесей свинца уменьшается от 120 до 2 м. д., а также значительно снижаются примеси остальных металлов, большая часть которых концентрируется в кубовом остатке и не загрязняет основную фракцию из-за разницы температур кипения хлоридов этих металлов. Легколетучие примеси, такие как тетрахлорид германия, отгоняются в головную фракцию.

С целью оценки эффективности ректификационной очистки рассчитаны идеальные коэффициенты разделения ( $\alpha_{\text{расч}}$ ) для некоторых примесей: Bi, Ge, Al, Pb, Cu, Fe. Для них экспериментально определен коэффициент разделения ( $\alpha_{\text{эксп}}$ ), представленный в табл. 2.

Для идентификации образцов использовали методы КР- и ИК-спектроскопии. Известно, что тетраэдрические (*T<sub>d</sub>*) пятиатомные молекулы SnCl<sub>4</sub> характеризуются четырьмя типами нормальных колебаний: два валентных (*A<sub>1</sub>* и *F<sub>2</sub>*) и два деформационных (*E* и *F<sub>2</sub>*). Все четыре колебания активны в спектре комбинационного рассеяния (КР). По данным [24–26], этим колебаниям соответствуют следующие частоты:

$$\begin{aligned} \nu_1(A_1) &= 368 \text{ см}^{-1}, \quad \nu_2(E) = 106 \text{ см}^{-1}, \\ \nu_3(F_2) &= 403 \text{ см}^{-1}, \quad \nu_4(F_2) = 131 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Для образцов SnCl<sub>4</sub> непосредственно после синтеза (рис. 3, спектр 2) и после очистки ректификацией (рис. 3, спектр 1) зарегистрированы спектры КР в диапазоне 50–600 см<sup>−1</sup>. КР-спектры обоих образцов идентичны. Отсутствие люминесценции в спектрах, зарегистрированных на установке для КР, позволяет их использовать для идентификации полученного соединения. Полосы при 368 и 402 см<sup>−1</sup> характеризуют симметричное  $\nu_s(\text{Sn}-\text{Cl})$  и асимметричное  $\nu_{\text{ас}}(\text{Sn}-\text{Cl})$  валентные колебания Sn–Cl соответственно. Полосы при 107 и 130 см<sup>−1</sup> относятся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl})$ . Полученные результаты согласуются с литературными данными. Отсутствие дополнительных полос в спектрах обоих образцов (очищенный и до

очистки) свидетельствует о том, что примеси в неочищенном образце неактивны в этой области спектра либо их содержание лежит за пределами чувствительности метода.

ИК-спектры регистрировали в диапазоне 250–800 см<sup>−1</sup> методом нарушенного полного внутреннего отражения. Для группы симметрии *T<sub>d</sub>* в ИК-спектрах активны только два колебания *F<sub>2</sub>*: одно валентное и одно деформационное ( $\nu_3$  и  $\nu_4$ ). В исследуемый диапазон  $\nu_4$  не попадает, а  $\nu_3$  описывается в спектре очищенного SnCl<sub>4</sub> (рис. 4, спектр 1) интенсивной полосой  $\nu_{\text{ас}}(\text{Sn}-\text{Cl})$  при 392 см<sup>−1</sup>. Появление на этой полосе плеча при 366 см<sup>−1</sup>, характеризующего колебание  $\nu_s(\text{Sn}-\text{Cl})$ , можно объяснить нарушением симметрии молекулы. В спектре неочищенного образца полоса (рис. 4, спектр 2)  $\nu_{\text{ас}}(\text{Sn}-\text{Cl})$  несколько смещена в низкочастотную область до 386 см<sup>−1</sup> и уширена по сравнению с этой полосой в спектре чистого вещества. Уширение полосы не позволяет отдельно вычленивать полосу  $\nu_s(\text{Sn}-\text{Cl})$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ синтеза тетрахлорида олова из элементов. Показано, что с помощью ректификационной очистки можно получить SnCl<sub>4</sub> особой чистоты с содержанием примесей менее 10<sup>−4</sup> мас. %. Установлено, что экспериментальные коэффициенты распределения примесей хорошо согласуются с рассчитанными. Методом масс-спектрометрического анализа обнаружено, что содержание примесей свинца после ректификационной очистки SnCl<sub>4</sub> уменьшается от 120 до 2 м. д., а также значительно уменьшаются примеси остальных металлов. Образцы тетрахлорида олова идентифицированы методами КР- и ИК-спектроскопии. Полученные результаты КР-спектроскопии образцов SnCl<sub>4</sub> до и после ректификационной очистки хорошо согласуются с литературными данными ( $\nu_1(A_1) = 368 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2(E) = 106 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3(F_2) = 403 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_4(F_2) = 131 \text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах очищенного тетрахлорида олова в исследованном диапазоне интенсивная полоса при 392 см<sup>−1</sup> соответствует валентному колебанию  $\nu_{\text{ас}}(\text{Sn}-\text{Cl})$  в молекуле SnCl<sub>4</sub>.

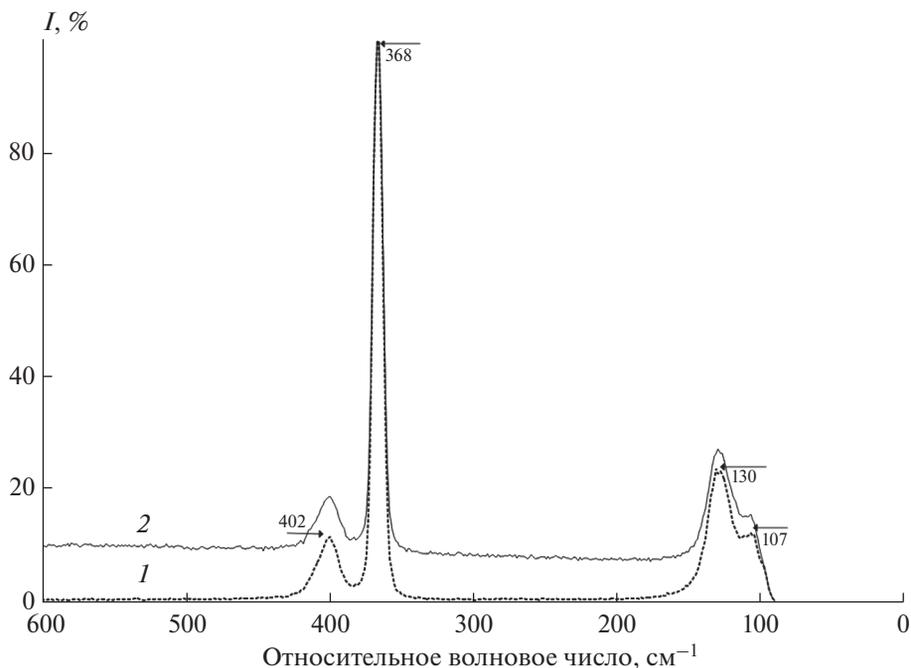


Рис. 3. КР-спектры SnCl<sub>4</sub>: 1 — после ректификационной очистки, 2 — непосредственно после синтеза.

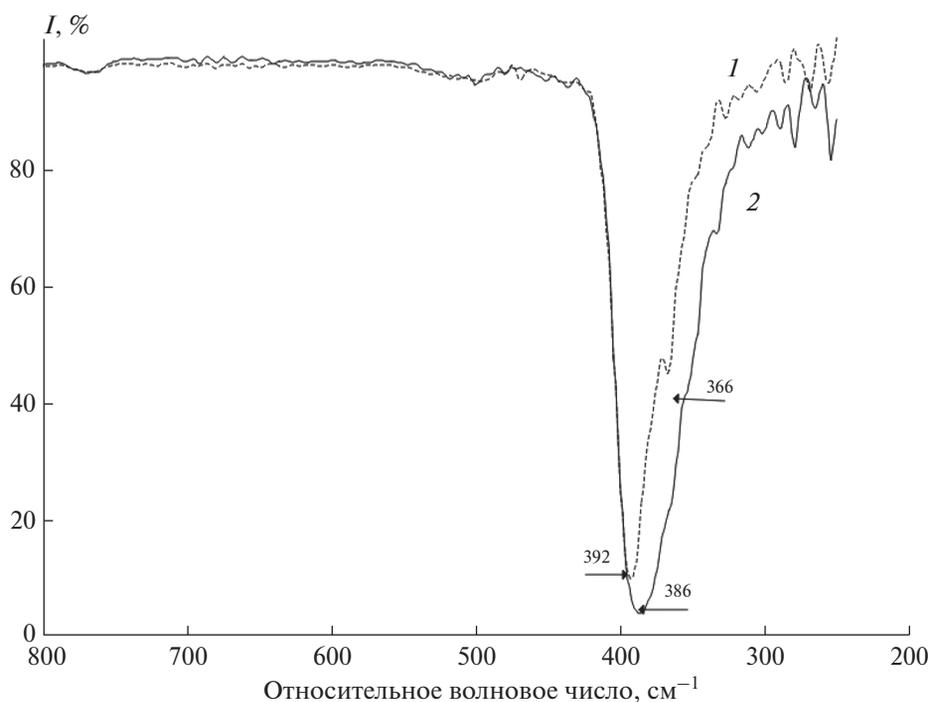


Рис. 4. ИК-спектры SnCl<sub>4</sub>: 1 — после ректификационной очистки, 2 — непосредственно после синтеза.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90217 в части синтеза и очистки, а также в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минобрнауки ИОНХ

РАН в части изучения свойств с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН и ИОФ РАН, а также частично при поддержке Минобрнауки России (№ государственного учета НИОКТР АААА-А19-119101590111-2). КР- и ИК-спектры получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Win Y.F., Teoh S.G., Yousif E.* // Asian J. Chem. 2013. V. 25. № 16.  
<https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15086>
2. *Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 4. P. 530.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611040036>
3. *Radulov P.S., Belyakova Yu.Yu., Demina A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 6. P. 1289.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2555-7>
4. *Попов В.С., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П. и др.* // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 7. С. 103.
5. *Chizhova N.V., Mal'tseva O.V., Mamardashvili N.Z., Zav'yalov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 683.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617050072>
6. *Yousif E., Mehdi B.I., Yusopet R. et al.* // J. Taibah University Sci. 2014. V. 8. № 3. P. 276.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.01.005>
7. *Osada S., Nishikawa J., Nakanish T. et al.* // Toxicol. Lett. 2005. V. 155. № 2. P. 329.  
<https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2004.10.009>
8. *Jeyaseelan E.C., Tharmila S., Niranjana K.* // Spectrochim. Acta, A. 2005. V. 61. № 1-2. P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.03.018>
9. *Wasi N., Singh H.B., Gajanana A., Raichowdhary A.N.* // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 135. № 2. P. 133.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83277-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83277-6)
10. *Saxena A.K., Koacher J.K., Tandon J.P., Das S.R.* // J. Toxicol. Environ. Health. 1982. V. 10. № 4-5. P. 709.  
<https://doi.org/10.1080/15287398209530289>
11. *Yousif E.* // J. King Saud University-Sci. 2012. V. 24. № 2. P. 167.  
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2010.12.002>
12. *Yousif E., Farina Y., Graisa A. et al.* // Iran. J. Chem. Chem. Engineer. 2011. V. 30. № 2. P. 67.  
<https://doi.org/10.30492/IJCCE.2011.6287>
13. *Ferreira A.B., Lemos Cardoso A., da Silva M.J.* // Int. Schol. Res Not. 2012. V. 2012.  
<https://doi.org/10.5402/2012/142857>
14. *Jung K.D., Joo O.S., Han S.H. et al.* // Catal. Lett. 1995. V. 35. № 3. P. 303.  
<https://doi.org/10.1007/BF00807187>
15. *Pilgrim W., Murphy P.V.* // J. Org. Chem. 2010. V. 75. № 20. P. 6747.  
<https://doi.org/10.1021/jo101090f>
16. *Li X.* // MRS Online Proceedings Library Archive. 2009. V. 1165.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-1165-M06-04>
17. *Yavari M., Ebadi F., Meloni S. et al.* // J. Mater. Chem. 2019. V. 7. № 41. P. 23838.  
<https://doi.org/10.1039/C9TA01744E>
18. *Dhere R.G., Moutinho H.R., Asher S. et al.* // AIP Conference Proceedings. — American Institute of Physics, 1999. V. 462. № 1. P. 242.  
<https://doi.org/10.1063/1.57901>
19. *Степин Б.Д., Горшутейн И.Г., Блюм Г.З. и др.* Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1960. 127 с.
20. *Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф.* Методы получения веществ особой чистоты. М.: Знание, 1976. 63 с.
21. *Нисельсон Л.А.* Межфазовые коэффициенты распределения. М.: Наука, 1992.
22. CRC handbook of chemistry and physics / Ed. Lide D.R. CRC press, 2004.
23. *Brekhovskikh M.N., Mastryukov M.V., Kornev P.V. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 974.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X1909001X>
24. *Welsh H.L., Crawford M.F., Scott G.D.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 2. P. 97.  
<https://doi.org/10.1063/1.1746824>
25. *Long D.A., Spencer T.V., Waters D.N. et al.* // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1957. V. 240. № 1223. P. 499.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0103>
26. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. Христенко Л.В., под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991.