

## ХИМИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ (СУЩЕСТВУЕТ ЛИ ИОН ЦИРКОНИЛА?)

А. С. Соловкин и З. Н. Цветкова

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1394
2. Исторические сведения	1394
3. Свойства водных растворов солей циркония	1396
4. Комплексообразование циркония в водных и кислых растворах его солей	1402
5. Препаративная химия соединений циркония и ее связь с химическим состоянием циркония в растворах	1409

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Значительные успехи химии циркония в водных растворах, достигнутые за последние 10—15 лет, настоятельно требуют пересмотра некоторых представлений, господствовавших в науке о цирконии в течение целого столетия со времен Берцелиуса, Германа, Эндемана и других химиков XIX века. В первую очередь это относится к вошедшему во все современные учебные руководства утверждению, что большинство солей циркония являются производными таких радикалов, как «цирконил», «дидирконил» и им подобные.

Проблема существования иона цирконила является одной из основных и вместе с тем одной из самых сложных проблем химии циркония. Принято считать, что «цирконилхлорид», «цирконилнитрат» и другие основные продукты гидролиза иона  $Zr^{4+}$ , содержащие один или два эквивалента кислоты на атом циркония, являются соединениями, индивидуальность которых выражена достаточно отчетливо, а аналитическая формула надежно установлена. Тем не менее прямых доказательств в пользу «цирконильной» структуры этих соединений не имеется.

В современных обзорах по химии циркония обычно не обсуждается история возникновения «цирконильной теории», а «цирконильная структура» солей циркония рассматривается как само собой разумеющееся свойство элемента. В настоящей статье сделана попытка систематизировать литературные данные по химии циркония в водных растворах. На основании рассмотрения свойств водных (и кислых) растворов главным образом хлоридов и нитратов показана несостоятельность цирконильной теории.

### 2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Тетрахлорид циркония (так же, как и большинство других нормальных солей циркония) при растворении в воде легко превращается в «оксихлорид», который можно выделить из раствора либо концентрированием растворов хлорида, либо действием на них крепкой соляной кислоты. Постоянство, с которым из солянокислых растворов циркония выделяется соединение, содержащее около двух атомов хлора на атом циркония, давно обратило на себя внимание исследователей. Впервые это явление отметил еще Берцелиус<sup>1</sup>, не считавший возможным, однако, приписать какую-либо определенную формулу выделенному им основному хлориду, отношение  $Zr:Cl$  в котором не всегда было постоянным и часто колебалось в пределах от 1:1,6 до 1:1,9.

Отмеченная Берцелиусом особенность этого соединения легко терять не только воду, но и хлористый водород уже при сравнительно низких

температурах<sup>\*</sup>, вследствие чего, как он полагал, и происходит образование соединений неопределенного состава, не помешала, однако, Герману<sup>2</sup> в 1844 г. заявить о существовании цирконилхлорида.

В первых исследованиях Герман не пытался еще каким-либо определенным образом связать особые свойства этой соли с ее составом, тем не менее он предложил двойное написание формулы этого соединения:  $ZrOCl_2 \cdot 9H_2O$  или  $Zr(OH)_2 Cl_2 \cdot 8H_2O$ <sup>\*\*</sup>. В последующих работах<sup>3, 4</sup> Герман окончательно ввел в употребление цирконильную формулу основного хлорида циркония, основываясь исключительно на его свойстве выпадать из кислых растворов в виде осадка, имеющего около двух атомов хлора на атом циркония.

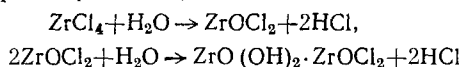
По аналогии с цирконилхлоридом Эндеман<sup>9</sup> приписал выделенному им монохлориду формулу  $Zr_2O_3Cl_2 \cdot xH_2O$ . В дальнейшем такие исследователи, как Пайкулл<sup>10</sup>, Байлей<sup>11</sup>, Венейбл<sup>12</sup>, Руэр, Шовенэ и др., безоговорочно постулировали цирконильную структуру основных хлоридов, причем распространили ее не только на хлориды любого состава, но и на другие основные и комплексные соединения циркония.

Существенное значение для утверждения цирконильной теории строения оксисоединений циркония имели работы Руэра и Шовенэ. Исследуя электромиграцию металла в растворах хлоридов<sup>6, 13, 14</sup> и сульфатов<sup>14, 15</sup>, Руэр нашел, что в последнем случае цирконий предпочтительно мигрирует к аноду, в то время как в присутствии соляной кислоты наблюдается катодная миграция. Столь различные свойства солянокислых и сернокислых растворов циркония Руэр объяснил наличием в сернокислых растворах комплексного иона, имеющего цирконильную структуру  $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ . Кроме того, особые свойства сернокислых растворов по отношению к осаждению щавелевой кислотой вместе с исключительной устойчивостью моногидрата нормального сульфата циркония к термическому воздействию, были приняты Руэром как дальнейшее подтверждение цирконильной структуры сульфатного комплекса. Следует отметить, что и в настоящее время в качестве решающего аргумента в пользу цирконильной структуры сульфатов и других соединений циркония Блументаль<sup>16-18</sup> выставляет именно эти положения Руэра.

Руэр считал, что цирконильную структуру имеют ионы металла, находящиеся и в солянокислых растворах. В этом случае могут существовать два вида ионов — цирконил и дицирконил.

Шовенэ<sup>19</sup> титровал кондуктометрически водные растворы некоторых нормальных солей циркония и нашел, что кривая титрования вместо прямой линии, как это обычно наблюдается при кислотно-щелочной нейтрализации, имеет заметную кривизну. Касательные, проведенные к конечным точкам кривой, пересекаются в точке, соответствующей прибавлению приблизительно двух эквивалентов щелочи. На основании этих опытов Шовенэ считал окончательно доказанным существование цирконил-иона.

Итог этому периоду развития химии циркония подвел Венейбл<sup>12</sup>. Исходя из воззрений «цирконильной» теории, он представил следующую схему гидролиза тетрахлорида циркония:



Если более чем две молекулы цирконилхлорида гидролизуются, возможно образование более комплексного продукта, например, соли Родда —  $Zr_5O_8Cl_4 \cdot xH_2O$ <sup>20</sup>.

\* Выделение свободного хлористого водорода при упаривании водных растворов дихлорида циркония или при термической дегидратации соли  $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$  в дальнейшем было показано в работах<sup>2-8</sup> и др. ( $x \leq 10$ ).

\*\* В работе<sup>6</sup> дана полная сводка гидратных форм дихлорида циркония.

Общие схемы гидролиза хлоридов, нитратов и других соединений циркония рассматривались в дальнейшем многими исследователями, однако они мало чем отличаются от приведенных (в частности, схемы Блументаля) и поэтому здесь не обсуждаются.

Более обоснованные взгляды на природу водных растворов солей циркония высказывал Бриттон<sup>21</sup>, который повторил опыты Шовенэ и нашел, что его утверждение относительно существования иона циркониила не соответствует действительности. Согласно опытам Бриттона, средний состав хлорида циркония в растворе изменяется непрерывно в процессе электрометрического титрования; это связано с тем, что в состав основных хлоридов не входят цирконийные группировки, а количество гидроксильных радикалов при цирконии непрерывно увеличивается по мере роста pH. Нормальный тетрахлорид циркония, после его растворения в воде (0,1M раствор), гидролизован на 58%, а основной хлорид с отношением  $Zr : Cl = 1 : 1,737$  на 54% (0,01M раствор). Одним из промежуточных продуктов гидролиза является хлорид эмпирического состава  $[Zr(OH)_{3,5}Cl_{0,5}]$ . Образование этого хлорида, как подчеркнул Бриттон, ответственно за излом кривой, принятый Шовенэ за очевидное доказательство существования иона циркониила. Основываясь на этих данных, а также на результатах кондуктометрического титрования водных растворов нормального сульфата циркония, Бриттон категорически отверг существование иона циркония. Бриттон подтвердил наблюдения Шовенэ об образовании в определенных условиях высокогидролизованного сульфата с отношением  $Zr : SO_4^{2-} = 1 : 0,5$ . Он впервые заострил внимание на коллоидной природе водных растворов солей циркония.

К сожалению, работа Бриттона не получила широкого распространения, однако справедливость высказанных им взглядов в настоящее время может быть обоснована многочисленными экспериментальными данными, часть из которых будет рассмотрена ниже.

Кроме Бриттона против цирконийной теории выступали Кулка<sup>22</sup>, считавший, что состав дихлорида циркония может быть выражен формулой, исключающей присутствие цирконийного атома кислорода, и впоследствии Шмид<sup>23</sup>, предугадавший, исходя из структурных соображений, несуществование иона циркониила. Шмид впервые синтезировал трихлорид циркония, состав которого близок эмпирической формуле  $ZrOCl_2 \cdot HCl \cdot xH_2O$  или  $Zr(OH)Cl_3 \cdot xH_2O$ . Существование трихлорида циркония не может быть объяснено цирконийной теорией.

Совсем недавно Ларсен<sup>24</sup> отметил, что 0,05M раствор дихлорида циркония имеет  $pH \sim 1$ . Эти наблюдения трудно согласовать с результатами криоскопических<sup>25, 26</sup> измерений и измерений электропроводности, если допустить, как это обычно делалось, что в растворе присутствует только ион циркониила.

### 3. СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ

**Гидролиз.** Тетрахлорид, тетранитрат и другие нормальные соли циркония нельзя перекристаллизовать даже из сильноокислых растворов без некоторого гидролиза. При растворении в воде происходит глубоко идущий гидролиз этих соединений. Водные растворы нормальных солей циркония имеют, таким образом, сильноокислую реакцию. Близкими свойствами обладают растворы основных хлоридов циркония.

Руэр<sup>6, 13</sup> измерил электропроводность 0,25 M раствора дихлорида циркония при 18° и нашел, что гидролиз прогрессирует во времени и значительно углубляется с повышением температуры. Венейбл и Джексон<sup>27</sup> повторили опыты Руэра и установили зависимость гидролиза от концентрации исходного раствора. Они указали, что гидролиз растет с разбавлением. Сходные результаты получены в работе<sup>28</sup>.

Согласно Адольфу и Паули<sup>29</sup>, гидролиз цирконийхлорида в интервале концентраций 0,0022—0,125 M изменяется во времени нерегулярно, и пос-

ле достижения равновесия ( $\sim 10$  суток) достигает 35—50%. Кюнцел и Розенбуш<sup>30</sup>, а также Тананаев и Гузеева<sup>31</sup>, в сходных условиях приводят соответственно 48,3 и 30%. Однако простой пересчет данных<sup>31</sup> по методу Бриттона<sup>21</sup> показывает изменение степени гидролиза с разбавлением от 27% (0,25М раствор) до 40% (0,01М раствор)<sup>32</sup>. Сводку значений рН растворов дихлорида различных концентраций можно найти в работе<sup>32</sup>. Там же отмечается, что измерения рН растворов одинаковых концентраций, но выполненных различными авторами, зачастую приводят к несходящимся результатам вследствие особых свойств растворов солей циркония, которые, в частности, проявляются в медленном установлении равновесия (до нескольких недель<sup>33</sup>, месяцев<sup>34</sup> или лет<sup>35</sup> в случае сернокислых растворов).

Грин<sup>36</sup> и Сендэл<sup>37</sup> считают, что колориметрическое определение циркония при помощи ализарина-S возможно только в 0,1—0,2М НСl, так как при более низких концентрациях соляной кислоты происходит глубоко идущий гидролиз. Однако Мейер и Брадшау<sup>38</sup> нашли, что гидролиз циркония подавляется только в 1,5М НСl. Авторы при изучении реакции циркония с ализарином-S установили, что при отстаивании растворов, кислотность которых ниже 0,5М по НСl, происходит необратимый гидролиз, но в 1,0—1,5М НСl в течение 266 часов растворы циркония не были заметно гидролизваны. Интенсивный гидролиз  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дихлорида отметили Гюбели и Якоби<sup>39</sup>. Согласно их данным, реакция с ализарином-S протекает только в присутствии соляной кислоты, причем порядок прибавления реактивов к водному раствору дихлорида имеет существенное значение. Если сначала прибавлять ализарин-S, а затем НСl, то результаты определения резко изменяются и трудно воспроизводимы. Реакция дегидролиза протекает медленно. Обратный порядок введения реактивов, предусматривающий к тому же выдерживание циркония в среде НСl, позволяет получить воспроизводимые результаты.

Другие многочисленные примеры влияния гидролиза на аналитическую химию циркония можно найти в книге Елинсона и Петрова<sup>40</sup>.

Ларсен и Гаммил<sup>41</sup> установили в растворах циркония, содержащих незначительное количество свободной соляной кислоты, присутствие высокогидролизованного иона, свободный состав которого может быть представлен в виде  $[\text{Zr}(\text{OH})_{3,4}]^{0,6n+}$ . Это близко соответствует данным Бриттона<sup>21</sup>. Для макроконцентраций циркония (0,04М) гидролиз обнаружен даже в 4М  $\text{HNO}_3$ <sup>42</sup>. Однако для индикаторных количеств  $\text{Zr}^{95}$  гидролиз, согласно данным работы<sup>50</sup>, протекает при кислотности ниже 1М по  $\text{HNO}_3$ . На интенсивный гидролиз солей циркония в водных или слабокислых растворах указывалось в работах<sup>43–48</sup> и других, более ранних работах<sup>12, 18, 49</sup>. Природа кислоты заметно влияет на гидролиз циркония. Как показали Яндер и Яр<sup>28</sup> и Ларсен<sup>24</sup>, в хлорнокислых растворах гидролиз происходит в меньшей степени, чем в солянокислых и азотнокислых.

**Полимеризация.** Золеобразование в водных и кислых растворах циркония отмечалось неоднократно. Это явление значительно осложняет химическое поведение циркония. Золеобразование непосредственно связано с гидролизом и объясняет многие особенности химии циркония в водных растворах.

При добавлении едких щелочей или аммиака к растворам хлоридов или нитратов циркония гидролиз идет до конца — до выделения осадка гидроокиси циркония, обладающего огромной адсорбционной способностью<sup>51</sup>. Гидроокись циркония не образует гидратов определенного состава<sup>52–55</sup>. При кипячении выпадает менее растворимый продукт, чем при осаждении на холоду.

Кипячение или даже простое нагревание углубляет гидролиз. Наиболее основные продукты получены именно при повышенных температурах. Однако, если из азотнокислых растворов цирконий может быть высажен

гидролитически — простым кипячением разбавленных растворов, то из растворов хлоридов гидролитическим путем осадки не были получены. Например, Башилов<sup>56</sup> сообщил, что из солянокислых растворов цирконий может быть высажен гидролитически только если содержание соляной кислоты в растворе не превышает нескольких миллиграммов на литр.

При многократном упаривании водных растворов хлоридов происходит улетучивание соляной кислоты, причем можно получить растворы, в которых отношение  $Zr : Cl = 1 : 0,357$ . Растворы устойчивы при концентрации циркония 5М в течение 6 месяцев. Руэр<sup>6, 57, 58</sup> после многократного упаривания разбавленного водного раствора дихлорида циркония получил гелеобразные осадки эмпирического состава  $(ZrO)_5(OH)_8Cl_2 \cdot xH_2O$  и  $Zr_{10}O_{19}Cl_2 \cdot xH_2O$ , которые, согласно утверждению автора, являются производными «метациркониевой» кислоты  $ZrO(OH)_2$ , как правило, выделяющейся из кипяченных растворов. Эти соединения («метацирконилхлориды») обладают особой устойчивостью и могут быть переведены в цирконилхлорид только после продолжительного (30 часов) кипячения с крепкой соляной кислотой.

Гидроокись циркония, особенно полученная из кипяченных растворов, легко пептизируется водой<sup>59</sup>, растворами нитрата или сульфата циркония, причем в последнем случае продукт пептизации не превращается в основные нитраты или сульфаты, а долгое время сохраняет свойства золя<sup>60, 61</sup>. Гидрозоли устойчивы в растворах умеренно концентрированных кислот<sup>62</sup>.

Золь гидроокиси циркония получен непосредственно осаждением щелочами и диализом водных и кислых растворов при повышенных и обычных температурах<sup>63</sup>. (Полную сводку см. в<sup>18</sup>.) Золь обладает большой адсорбционной способностью и может иметь как положительный, так и отрицательный заряды вследствие адсорбции избытка катионов или анионов<sup>51, 64</sup>. Выделенный различными путями золь может иметь весовые отношения цирконий : анион, равные 20:1<sup>65</sup>, 7:1<sup>66</sup>, 8,1—17:1<sup>67</sup>, 40:1<sup>57</sup>, 6,6—16,2:1<sup>68</sup> и др. Золь чувствителен к действию электролитов и в некоторых случаях может быть высажен количественно при добавлении разбавленных растворов солей, таких как KCl, KBr и др.<sup>45, 69—72</sup>. Повышение температуры увеличивает количество золя, причем золь превращается в гель<sup>62</sup>. Коагуляция растет при разбавлении растворов цирконилхлорида или цирконилнитрата<sup>45</sup>. Руэр<sup>57</sup> указал, что из водного раствора золя, приготовленного диализом хлорида циркония, добавление  $AgNO_3$  не вызывает выделения осадка хлорида серебра. Осадок может быть получен только после продолжительного кипячения золя с крепкой кислотой.

При старении и кипячении золь гидролизуетсся с выделением свободной HCl<sup>67</sup>. При этом время кипячения играет существенную роль. pH растворов после кипячения не изменяется, что указывает на необратимость процесса (pH измеряли через 6 часов и через 6 месяцев после кипячения).

Согласно данным Робинсона и Айреса<sup>62</sup>, с повышением температуры вязкость золя падает, причем процент коагулированного золя растет. При нагревании происходит непрерывное понижение pH растворов и уменьшения степени гидратации золя. Как показали Томас и Оуэнс<sup>67</sup>, уменьшение pH растворов при старении или кипячении золя вызвано перестройкой его структуры.

Природа полимеров (коллоидов), полученных при низких кислотностях или присутствующих в разбавленных водных растворах солей циркония, заметно отличается от природы полимеров, наблюдаемых в сильнокислых средах<sup>24</sup>. В последнем случае реакция легко становится обратимой. Однако даже при высоких концентрациях водородных ионов после продолжительного отстаивания в растворах, содержащих цирконий, появляются полимерные образования, которые не обнаруживают

легкой обратимости и отличаются такими же свойствами, как и полимеры, полученные при низких кислотностях (например, трудно переводятся в экстрагируемые различными органическими растворителями состояния). Различие этих двух форм Ларсен<sup>24</sup> связывает с их размерами.

Листер и Макдональд<sup>42</sup> исследовали с применением  $Zr^{95}$  самодиффузию в 0,1М по цирконию в азотнокислом растворе и установили, что в интервале концентраций  $HNO_3$  0,02—6М вес полимеров уменьшается примерно в 6 раз. Из данных по ионному обмену эти авторы заключили, что в 6М  $HNO_3$  размер ионов циркония не превышает 4—6 Å. В состав катионов циркония кроме группы  $OH^-$  входят нитрат-ионы.

*Состояние циркония в водных нейтральных и кислых растворах.* Свежеприготовленные и старые или кипяченые растворы нормальных и основных солей циркония резко различаются по своим свойствам. Первые не дают осадков при добавлении серной кислоты или растворимых сульфатов, тогда как вторые образуют при этом постоянные осадки. Из свежеприготовленных растворов тартраты и оксалаты щелочных металлов осаждают соли циркония, легко растворимые в избытке осадителя, однако в случае кипевших или старых растворов осадки не растворяются в избытке осадителя. Гидроокись, осажденная из кипевшего раствора, имеет другой состав после высушивания при 100° и растворяется (пептизируется) в водном растворе основного хлорида циркония, тогда как гидрат окиси циркония, полученный из свежеприготовленного раствора, почти не растворим в этом растворителе.

Условно можно различить три состояния циркония в водных нейтральных и слабокислых растворах его солей в зависимости от условий температуры и времени (для макроконцентраций). Свежеприготовленные на холоду растворы показывают многие реакции, свойственные (относительно) слабогидролизованному и полимеризованному ионизированному цирконию, находящемуся, как это будет показано ниже, преимущественно в катионной форме (нитраты, галогениды, перхлораты). Растворам, отстаивавшимся непродолжительное время, или сильно разбавленным растворам, свойственна более глубокая степень гидролиза и полимеризации, что приводит к выделению таких сильно основных продуктов, как соль Родда. Водные растворы соли Родда отличаются от свежеприготовленных растворов тем, что дают осадки при добавлении сульфат-иона. Непродолжительное кипячение с соляной кислотой превращает ее практически полностью в основной хлорид циркония, что свидетельствует об обратимости процессов гидролиза и полимеризации, происходящих при ее образовании. В растворах, отстаивавшихся продолжительное время, или подвергавшихся кипячению, имеет место необратимая перестройка структуры коллоидного циркония, приводящая к появлению таких устойчивых образований, как соли Руэра. Происходящие при этом процессы будут рассмотрены ниже. Существование негидролизованного мономера возможно только в сильноокислых средах.

Переход циркония из одного состояния в другое сопровождается следующими явлениями: изменением рН растворов во времени, изменением вязкости, увеличением степени гидролиза и полимеризации, превращением золя в гель, образованием неэкстрагируемых форм и др.

Исключительное влияние условий приготовления и хранения растворов солей циркония на их свойства требует специальных методов приготовления растворов мономолекулярного циркония, особенно при работе с радиоактивными изотопами.

Как показал Айрес<sup>73</sup> методом ионного обмена, 0,1М водный раствор нитрата циркония является коллоидным и не имеет ярко выраженного ионного характера. Однако в 1,5М  $HNO_3$  катионная природа циркония сохраняется в течение месяца<sup>75</sup>. В противоположность данным<sup>75</sup>, в работах<sup>71, 72, 74</sup> на основании изучения адсорбции циркония на катионитах отмечено, что растворы индикаторных количеств циркония в 1М  $HNO_3$

и HCl являются частично коллоидными. В соответствии с этим Шуберт и сотрудники<sup>71, 72, 74</sup>, а также Штейнберг<sup>76</sup> рекомендуют хранить цирконий в 10M HCl, считая, что только в этих условиях он находится в виде мономера и катиона. Хранение циркония в концентрированных кислотах для предотвращения гидролиза и полимеризации рекомендуется в работах<sup>38, 39, 77</sup> и др.

Старик<sup>78</sup>, однако, полагает, что данные Шуберта и сотрудников могут быть объяснены образованием в умеренно кислых средах нейтральных молекул типа  $[\text{Zr}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{4-x}]^0$ , существование которых установлено в случае макроколичеств циркония<sup>42</sup>.

Катионная природа циркония в разбавленных соляной, хлорной и азотной кислотах, слабо комплексующих цирконий, в настоящее время не вызывает сомнений. Впервые катодную миграцию циркония в солянокислых растворах наблюдал Беккерель<sup>79</sup>, который при электролизе хлоридов циркония и железа выделил на катоде пленку из кристаллов циркония. Руэр<sup>6</sup>, изучая электромиграцию циркония в 0,5M HCl, нашел 0,028 г металла на катоде и лишь 0,0005 г на аноде. Существование однозарядного катиона циркония в слабокислых растворах показали Гильдебранд<sup>80</sup>, Бриттон<sup>21</sup>, Курбатовы<sup>45</sup>. Лаубенгауэр и Итон<sup>43</sup> пытались восстановить цирконий в солянокислых растворах до трех- и двухвалентного состояния. Согласно их данным, водные растворы хлоридов имеют сложную природу, причем в слабокислых растворах основной формой циркония является катион с отношением  $\text{Zr} : \text{Cl} = 1$ . Катионная природа циркония в области по крайней мере умеренных концентраций кислот, в том числе присутствие катионных форм в водных растворах нормального сульфата, показана методами ионного обмена<sup>81, 82</sup>, электролиза<sup>83–86</sup> и другими методами<sup>46, 87</sup>. На существование гидратированного катиона  $[\text{ZrO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  указали Хевеши и Вагнер<sup>88</sup>.

Неоднократные попытки утвердить в литературе существование анионных форм циркония в водных растворах хлоридов и нитратов, или в слабокислых (HCl, HNO<sub>3</sub>) растворах, не получили в дальнейшем экспериментального подтверждения. Адольф и Паули<sup>29</sup> пытались установить состав равновесных растворов основного хлорида циркония. Измерения pH растворов, а также изучение электромиграции, согласно их данным, свидетельствовали о наличии ионов двух типов: катионов  $[2\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{ZrOCl}_2 \cdot \text{ZrO}]^{2+}$ ,  $[\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{ZrO}]^{2+}$ ,  $[2\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{ZrO}]^{2+}$  и др., и анионов  $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zr}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$  и др. Интересно отметить, что в этих формулах, наряду с цирконильными группировками, авторы вводят и гидроксильные, причем анионные формы вообще не предусматривают цирконильной структуры.

Сиджвик<sup>64</sup> и Вейзер<sup>51</sup> считают, однако, что выводы авторов<sup>29</sup> относительно существования анионных форм циркония в описанных условиях противоречат многим другим данным, в частности данным<sup>6, 13, 14, 21</sup>, и что источником их ошибок являются золеобразование и огромная адсорбционная способность зольей.

Показательны в этом отношении работы Блументаля. В 1949 г. Блументаль<sup>16</sup> обнаружил существование радикала  $[\text{ZrO}_2\text{Cl}_2]^{2-}$  при кондуктометрическом измерении pH кипящих водных растворов хлорида циркония и считал, что при этом цирконилхлорид находится почти целиком в виде указанного комплекса. Тем не менее, в последующих работах<sup>17, 18</sup> указаний на образование подобного ацидокомплекса не найдено.

Существование отрицательно заряженных ионов циркония возможно только в сильноокислых средах или в присутствии сильных комплексообразователей. Анионная природа циркония, в частности в крепких соляно- и азотнокислых растворах, показана методами ионного обмена<sup>89</sup>, экстракции<sup>32</sup> и препаративной химии<sup>34</sup>. В присутствии таких комплексообразователей, как HF<sup>90, 91</sup>, салицилат, цитрат, тартрат, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>92</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>93</sup>, цирконий образует главным образом отрицательно заряженные комплексы.

Значительную анодную миграцию циркония в хлорнокислых растворах при концентрациях  $\text{HClO}_4$  выше 1М установили Листер и Макдональд<sup>42</sup>. Эти авторы отметили, что в сернокислых растворах цирконий предпочтительно мигрирует к аноду, однако в 0,5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  анодная миграция протекает в значительно меньшей степени, чем это отметил Руэр<sup>13</sup>, и уменьшается в интервале концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5—3N. Листер и Макдональд указали, что скорость процессов гидролиза и полимеризации в растворах солей циркония невелика, вследствие чего равновесие в системах, включающих хлорно-, соляно-, азотно- и сернокислые растворы, устанавливается медленно, в течение многих дней или недель (в зависимости от природы аниона кислоты). Для концентраций порядка 0,1М авторы приводят следующие возможные формулы существования циркония в растворах:

1. В хлорнокислых растворах с ростом кислотности коллоидная  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  сначала переходит в высокополимеризованные положительно заряженные ионы, а затем в ион дицирконила,  $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$ . Последний, в свою очередь, превращается в мономер  $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$  и в ацидокомплексы, природа которых не выяснена.

2. В азотнокислых (и солянокислых) растворах авторы<sup>42</sup> идентифицировали большое число ионных и молекулярных форм циркония, в состав которых входят в том числе нитрат- или хлорид-ионы:  $\text{Zr}_3\text{O}_3^{2+}$  (или  $\text{Zr}_4\text{O}_7^{2+}$ )  $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$   $\text{Zr}_2\text{O}(\text{OH})_4^{2+}$   $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$   $\text{Zr}(\text{OH})_3^{+}$   $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$  (при низких концентрациях циркония)  $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)^+$   $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$   $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2^{2+}$   $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$   $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$  или  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ .

3. В сернокислых растворах в области концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4 < 0,5$  N цирконий существует как в катионной, так и в анионной форме, однако в области концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выше 1,5 N предполагается присутствие только нейтральных и отрицательно заряженных форм. Близкие результаты получены в работах<sup>94, 95</sup>.

На основании своих исследований Листер и Макдональд делают вывод, что ион  $\text{Zr}^{4+}$  не существует. Однако Ларсен и Ванг<sup>96</sup> указали на ошибочность подобного заключения. В дальнейшем ион  $\text{Zr}^{4+}$  был идентифицирован в ряде работ методами экстракции, ионного обмена и др. (см. ниже).

Набиванец<sup>98</sup>, исследуя электромиграцию ионов циркония (концентрация циркония 0,05M), не наблюдал, в отличие от данных Листера и Макдональд<sup>42</sup>, значительной миграции циркония к аноду в хлорнокислых растворах. Он отмечает, что ошибка авторов<sup>42</sup> при постановке эксперимента заключалась в том, что в качестве исходного вещества они использовали нитрат циркония; это могло привести к образованию в растворе смешанных нитратно-перхлоратных форм анионного характера. Набиванец<sup>97</sup> установил, что в среде хлорной, соляной и азотной кислот при  $[\text{H}^+] \leq 0,5\text{M}$  цирконий находится только в виде катионных форм. Повышение концентрации хлорной кислоты выше 1М приводит к появлению анионных комплексов, однако доминирующими остаются катионные формы; количество нейтральных комплексных форм с повышением концентрации  $\text{HClO}_4$  возрастает. В соляно- и азотнокислых растворах при  $[\text{H}^+] > 0,5\text{M}$  наблюдается образование анионных и электронейтральных комплексных форм. Количество катионных и анионных форм уравнивается при концентрациях  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  соответственно 8—9 и  $\geq 4$  M.

Данные Листера и Макдональд<sup>42</sup>, полученные для макроконцентраций, не могут быть распространены на растворы, содержащие индикаторные количества циркония. Для микроконцентраций следует, в первую очередь, отметить отсутствие полимеризации в широком интервале концентраций ионов водорода (см. <sup>78</sup>), что значительно упрощает интерпретацию ионного состояния циркония в растворах хлорной, соляной и азотной кислот.



Состояние индикаторных количеств циркония в растворах исследовали методами ионного обмена и электрофореза Белявская и Му Бин-вень<sup>97</sup>. Они нашли, что в солянокислых растворах,  $\sim 0,1N$  по  $HCl$ , можно предположить наличие иона  $Zr(OH)^{3+}$ ; в интервале кислотности  $\sim 0,5—1,5N$  — наличие иона  $Zr(OH)_2^{2+}$ , а в  $2N$  по  $HCl$  — иона  $Zr(OH)^{3+}$ . В случае азотнокислых растворов в интервале концентраций  $HNO_3 \sim \sim 0,03—2N$  эти авторы предполагают преобладание положительно заряженных ионов циркония, а также образование нейтральных частиц. Для сернокислых растворов отмечено значительное катионное поглощение в области концентраций  $0,076N H_2SO_4$ ; затем в  $\sim 4N$  растворе катионное поглощение резко падает до нуля, причем анионное поглощение сравнительно велико. В более кислых растворах, по-видимому, находятся только отрицательно заряженные ионы и нейтральные молекулы. Эти предположения подтверждены данными по электрофорезу.

В соответствии с результатами предыдущей работы, Яцимирский и Райзман<sup>99</sup> полагают, что при  $pH$  1 в разбавленных растворах дихлорида преобладает ион  $Zr(OH)_3^+$ .

Старик<sup>78</sup> подробно рассмотрел состояние радиационного циркония ( $Zr^{95}$ ) в растворах. Сопоставление данных работ автора<sup>78</sup> и его сотрудников с литературными данными, полученными при изучении состояния циркония различными методами, показало, что в водных растворах цирконий при концентрации  $\sim 10^{-11}M$  может существовать, в зависимости от условий, в форме простых и комплексных ионов, в виде нейтральных молекул, адсорбционных коллоидов (псевдоколлоидов) ( $pH$  1,6—4) и истинных коллоидов гидроокиси циркония ( $pH$  4—12).

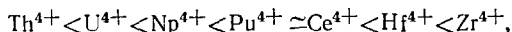
#### 4. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИРКОНИЯ В ВОДНЫХ И КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ЕГО СОЛЕЙ

*Комплексообразование с ионами  $OH^-$  и полимеризация.* Цирконий — типичный переходный элемент с конфигурацией валентных электронов  $4d^25s^2$ , свойства которого в водных растворах определяются высокими электростатическими характеристиками иона  $Zr^{4+}$ . Высокий заряд, малый радиус, сравнительно небольшой потенциал ионизации позволяют отнести  $Zr^{4+}$  к группе электростатических комплексообразователей<sup>100</sup>.

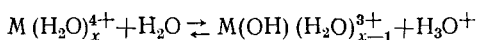
При рассмотрении комплексных ионов в растворах необходимо считаться с тем обстоятельством, что молекулы воды могут выступать также в качестве аддендов, образуя комплексные акво-ионы. При образовании акво-комплексов решающую роль играет ион-дипольное взаимодействие. Для образования устойчивого комплексного иона с ионной связью требуется, чтобы не только центральный ион имел большой заряд и малый радиус, но и чтобы адденд в достаточной степени удовлетворял указанным условиям. Обладая значительным дипольным моментом, имея большое электронное сродство, вода образует устойчивые акво-ионы с  $Zr^{4+}$ , характеризующиеся ионным типом связи<sup>100</sup>.

Первостепенной задачей при исследовании акво-комплексов должно являться определение условий кислотности, при которых они существуют в присутствии анионов, не являющихся комплексообразователями.

Качественные предсказания о гидролитическом поведении гидратированных ионов могут быть сделаны на основе энергетических характеристик. Если тип связи один и тот же, во всех случаях относительная тенденция четырехзарядных ионов к гидролизу должна возрастать в следующем порядке:



т. е. в порядке возрастания ионного потенциала, *f*. Ион  $Zr^{4+}$ , обладающий максимально высоким ионным потенциалом ( $f=5$ ,  $z=4$ ,  $r=\approx 0,8$ )<sup>100, 101</sup> в указанном ряду, испытывает ярко выраженную тенденцию к комплексообразованию с ионами гидроксила. Теоретические расчеты показывают, что константа равновесия реакции

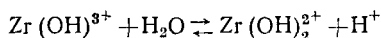


должна изменяться<sup>101</sup> примерно от  $2 \cdot 10^{-4}$  для  $Th^{4+}$  до  $2,5 \cdot 10^{-1}$  для  $Zr^{4+}$ . Поэтому гидролизованые гидратированные ионы, особенно ион  $Zr^{4+}$ , должны быть устойчивы в растворах разбавленных кислот.

Проведенные в последнее время экспериментальные исследования позволяют не только качественно осветить вопрос о состоянии циркония в растворе в широком интервале концентраций водородных ионов, но и дают некоторую количественную характеристику процессов гидролиза и полимеризации.

Применяя различные методы физико-химического исследования, Старик и Скульский<sup>102</sup> изучили состояние  $Zr^{95}$  ( $\sim 10^{-9}$  М) в азотнокислых растворах. Согласно их данным, в зависимости от pH среды цирконий существует в виде следующих форм: мономеры  $Zr^{4+}$  и  $Zr(OH)^{3+}$  (pH < 0); мономеры  $Zr(OH)^{3+}$ ,  $Zr(OH)^{2+}$ ,  $Zr(OH)_3^+$ ,  $Zr(OH)_4$  (pH = 0–1); мономер  $Zr(OH)_4$  и полимеры  $[Zr(OH)_x]_n$  (pH 1,5–4); полимеры  $[Zr(OH)_4]_n$ , коллоид (pH 4–12); цирконаты (pH > 12). Близкие результаты в интервале концентрации водородных ионов 0,1–2 г-ион/л получены для солянокислых растворов<sup>97</sup>.

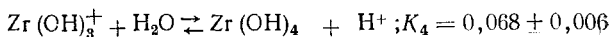
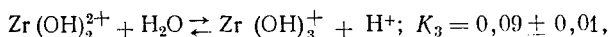
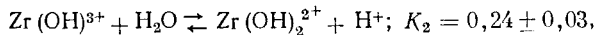
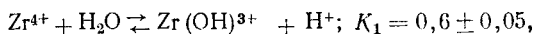
Конник и сотрудники<sup>103, 104</sup> методом экстракции (экстракция  $Zr^{95}$  теноилтрифторацетоном) исследовали гидролиз и полимеризацию перхлората циркония при 25°. Они нашли, что при индикаторных концентрациях в 2М  $HClO_4$  цирконий преимущественно находится в виде мономера  $Zr^{4+}$ . В интервале от 2 до 0,2М  $HClO_4$  средний состав ионов циркония отвечает формуле  $Zr(OH)^{3+}$ , а при концентрациях  $HClO_4$  меньше 0,2 М — формуле  $Zr(OH)_2^{2+}$ . Константа равновесия реакции<sup>24</sup>



равна 0,187. Повышение концентрации циркония приводит к образованию полимеров. В 2М  $HClO_4$  концентрационный порог полимеризации составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ М и уменьшается до  $2 \cdot 10^{-4}$ М при кислотности 1 г-ион/л.

Согласно данным Парамоновой и Сергеева<sup>105</sup>, гидролиз в растворах, содержащих индикаторные количества циркония, начинается при концентрациях  $HClO_4$  ниже 1,2–1М. Существование иона  $Zr^{4+}$  при концентрациях порядка  $10^{-4}$ М как основной формы циркония в 2М  $HClO_4$  отметили Ларсен и Ванг<sup>96</sup>.

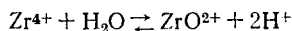
Соловкин<sup>32</sup> по экспериментальным данным Конника и Мак-Ви<sup>103</sup> рассчитал константы равновесия для последовательных реакций гидролиза иона  $Zr^{4+}$  в растворах  $HClO_4 + LiClO_4$  при ионной силе 2:



Значения первой и второй констант удовлетворительно совпадают с данными работ<sup>101</sup> и<sup>24</sup>.

Для ионной силы 1, поддерживаемой при помощи  $HClO_4 + NaClO_4$ , Пешкова и другие<sup>106</sup> приводят следующие значения констант гидролиза иона  $Zr^{4+}$  при индикаторных концентрациях:  $K_1 = 2,10$ ;  $K_2 = 0,87$ ;  $K_3 = 0,45$ ;  $K_4 = 0,23$ .

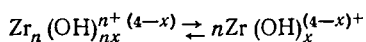
Приближенная оценка величины константы гидролиза катиона  $Zr^{4+}$  по уравнению



( $K \approx 2$ ) произведена в работе<sup>107</sup> на основании изучения растворимости

миндальнокислого циркония в растворах  $\text{HClO}_4$ . Существование иона  $\text{ZrO}^{2+}$  постулировалось авторами работы <sup>107</sup>.

Количественная характеристика процесса полимеризации, протекающего, согласно некоторым данным <sup>108</sup>, по уравнению

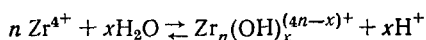


и наиболее вероятные формы полимеров в разбавленной хлорной и соляной кислотах даны в работах Циелена и Конника <sup>109</sup> и Крауса и Джонсона <sup>110, 111</sup>.

Краус и Джонсон <sup>110</sup> методом ультрацентрифугирования 0,05M раствора циркония в системах 1M  $\text{MCl} + 1\text{M HCl}$ , где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  и  $\text{Cs}$ , обнаружили существование только одной формы циркония с кажущейся степенью полимеризации 3 и зарядом  $< 3$ . В растворах 0,1M  $\text{HCl} + 1,9\text{M NaCl}$  степень полимеризации колебалась в пределах 4—5,4. Сходные наблюдения были сделаны для растворов  $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ , однако в этом случае полимеры имели более высокий заряд.

Позже <sup>111</sup> было найдено, что в 1M  $\text{HCl}$  или  $\text{HClO}_4$  наиболее устойчивыми образованиями являются тримеры и тетрамеры (с зарядом  $\sim 1$  на одну мономерную единицу в случае растворов в  $\text{HCl}$ ). Понижение температуры с 25 до 5° заметно снижает степень полимеризации циркония в 0,08M  $\text{HCl}$ . Старение или нагревание увеличивает степень полимеризации. В 5M  $\text{HCl}$  степень полимеризации меньше двух.

Результаты предыдущих работ подтвердили Циелен и Конник <sup>109</sup>, которые установили, что в 1 и 2M  $\text{HClO}_4$  при 25° в интервале концентраций циркония  $\sim 10^{-4} - 0,02\text{M}$  основными формами являются тример  $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$  и тетрамер  $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ . Авторы <sup>109</sup>, в соответствии с данными Джонсона и Крауса <sup>111</sup>, не нашли никаких доказательств в пользу существования димеров (дицирконил-иона). Это противоречит результатам Листера и Макдональд <sup>42</sup> и накладывает определенные ограничения на их выводы. Константы образования (25°) тримера и тетрамера



при ионной силе 2 и кислотности 1 и 2M были найдены равными соответственно  $(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^5$  и  $(2,5 \pm 0,4) \cdot 10^5$  (для тримера) и  $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$  и  $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^8$  (для тетрамера).

Выполненные работы <sup>102-104, 109-111</sup> являются той экспериментальной основой, которая позволяет подвергнуть критическому пересмотру существующие взгляды на химию циркония в водной среде. Это прежде всего касается воззрений, утверждающих, что основной формой существования циркония в водных растворах являются ионы цирконила и дицирконила. Ошибочность подобных представлений доказывается, кроме цитированных работ, рентгеноструктурными исследованиями кристаллических основных хлорида и бромиды циркония <sup>112</sup> и их водных растворов <sup>113</sup>, а также данными по дегидратации основного хлорида, состав которого, согласно некоторым исследованиям <sup>114</sup>, представляется эмпирической формулой  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 9(10)\text{H}_2\text{O}$ .

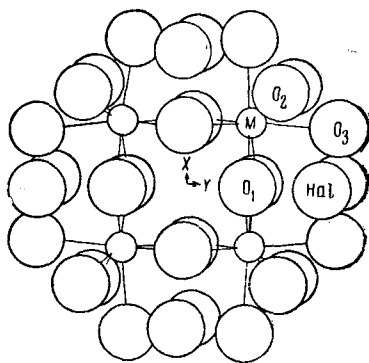
Нет необходимости подробно останавливаться на работе <sup>112</sup>, в которой отмечается, что структура кристаллического основного хлорида циркония описывается формулой, включающей тетрамер  $[\text{Zr}_4(\text{OH}_8) \cdot 16\text{H}_2\text{O}]^{8+}$ , хотя она и представляет значительный интерес с точки зрения структурной и препаративной химии циркония. Для понимания явлений, происходящих в водных растворах солей циркония, большее значение имеет работа <sup>113</sup>, посвященная рентгеноструктурному изучению водных растворов основных хлорида и бромиды циркония.

Исследованию подвергались 2M водные растворы указанных солей. Экспериментальные данные со всей очевидностью свидетельствуют о су-

существовании в этих условиях следующей формы циркония —  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]\text{X}_8$ , где  $\text{X} = \text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$ . Дихлорид обладает большей устойчивостью, чем дибромид. Сходные наблюдения сделаны в отношении галогенидов гафния. Исходя из результатов исследования предлагается следующая структурная формула «оксигалогенидов» циркония и гафния в растворах (для последнего в интервале концентраций солей 0,5—2М):

Весьма необычно, что хлорид-ионы в структуре тетрамера непосредственно не связаны с ионом циркония.

Суммируя итоги рассмотренных работ, следует отметить, что концепция Ларсена<sup>24</sup> и Конника и Мак-Ви<sup>103</sup> о непрерывной полимеризации циркония в водных растворах\* в области концентраций циркония, и ионов водорода, изученных в работах<sup>109–111, 113</sup>, неверна. Как следует из изложенного, в зависимости от концентрации металла и кислотности водного раствора цирконий может существовать или в виде мономеров с общей формулой  $\text{Zr}(\text{OH})_x^{(4-x)}$ , где  $x=0; 1; 2; 3$  и 4 (концентрация циркония порядка  $10^{-9}$  М, рН растворов  $<1,0$ ), или в виде тримера и тетрамера (при высоких кислотностях вплоть до концентрации циркония 2М). Существование протяженного концентрационного плато при образовании полимеров отметили еще Листер и Макдональд<sup>42</sup>, однако авторы не идентифицировали состава полимеров, указав только на их небольшие размеры. Заряды тримера и тетрамера зависят от кислотности, концентрации циркония и природы аниона кислоты. В хлорнокислых растворах (1 и 2М) заряд на одну мономерную единицу равен соответственно 2,66 и 2,0 (степень гидролиза с полимеризацией возрастает), однако в 1М  $\text{HCl}$  — около единицы, что связано, по-видимому, как с увеличением степени гидролиза, так и с комплексообразованием между ионом  $\text{Zr}^{4+}$  и ионом  $\text{Cl}^-$ . В водных (2 М) растворах основных галогенидов циркония последний присутствует в виде нейтрального гидратированного комплекса (тетрамера). Очевидно, что тример и тетрамер (наряду с мономером) являются наиболее устойчивыми формами существования циркония в водных растворах. Ионы и молекулы с большей степенью полимеризации наблюдаются только в области низких концентраций ионов водорода или, что по сути дела одно и то же, в области разбавленных по цирконию растворах его солей. Последнее, хотя и находится в кажущемся противоречии с представлениями относительно увеличения степени полимеризации с ростом концентрации циркония, объясняется довольно просто: разбавление растворов, например, дихлорида циркония, приводит к уменьшению общей концентрации ионов водорода (несмотря на рост степени гидролиза), что способствует полимеризации (концентрационный порог полимеризации сдвигается в сторону значительно меньших концентраций в области высоких рН). Особенно наглядно это следует из работы<sup>7</sup>, где показано, что если 5М растворы хлорида с отношением  $\text{Zr} : \text{Cl} = 1 : 0,35$  прозрачны и устойчивы



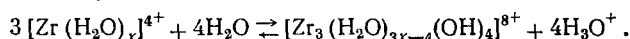
Структура цирконилхлорида гафнийхлорида в водных растворах по данным работы<sup>113</sup>

\* Совсем недавно<sup>115</sup> методом диализа было найдено, что степень полимеризации циркония в 2; 1 и 0,1 М растворах  $\text{HClO}_4$  непрерывно растет с изменением концентрации металла от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  М. Однако полученные результаты, согласно замечанию авторов, носят приближенный характер ввиду того, что неизвестна степень гидратации простых и, особенно, полимерных форм циркония. Кроме того, на частицы, сильно отличающиеся по размерам, мембрана может оказывать различное тормозящее действие

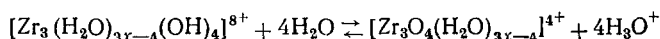
довольно продолжительное время, то 0,5М растворы сильно опалесцируют и показывают тенденцию к выделению геля. Сдерживающее влияние ионов водорода на рост степени полимеризации отметил еще Бриттон<sup>21</sup>. Вопрос относительно дискретности или непрерывности процесса полимеризации в этих условиях в литературе не освещен.

Изложенное выше относится к растворам, не подвергавшимся нагреванию или старению. Как уже отмечалось, нагревание или старение изменяет свойства водных растворов солей циркония, что имеет существенное значение при проведении многих работ с цирконием.

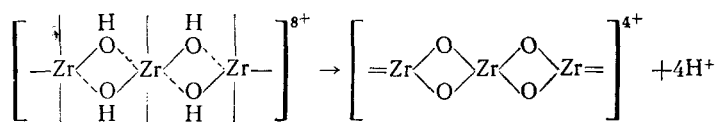
Теоретическое обоснование процессов, происходящих при старении или нагревании растворов солей циркония, дано в работах Томаса (цит. по<sup>116</sup>, см. также<sup>117</sup>). Автор нашел, что соли циркония в растворах являются конденсированными системами, атомы металла в которых связаны посредством гидроксильных и (или) кислородных мостиков в полиатомные ионы или молекулы. Первой ступенью конденсации являются гидролиз и образование гидроксильных мостиков, сопровождающиеся высвобождением соответствующего количества протонов (оляция). При этом предполагается, что появление гидроксильных мостиков происходит за счет тех молекул воды, которые входят непосредственно в первую координационную сферу гидратированного иона, например, по реакции (образование тримера):



Повышение температуры или продолжительное старения приводят к дальнейшей диссоциации с выделением протонов (оксоляция):



При низких концентрациях ионов водорода в растворе скорость реакций оляции и оксоляции возрастает. Первая из реакций обратима (хотя в процессе оляции уменьшается реакционная способность координированных  $\text{OH}$ -групп), тогда как вторая трудно обратима, особенно в случае гидрозолей окиси циркония. В состав конденсированных ионов или молекул часто входят анионы кислоты, присутствующей в растворе. Если во внутреннюю сферу оловых или оксо соединений вступает достаточное количество анионов, то комплекс приобретает отрицательный заряд (при добавлении избытка растворимых солей). Структурные формулы конденсированных ионов могут быть описаны следующими принципиальными схемами:



Отщепление двух протонов от молекулы воды при цирконии объясняет появление при подходящих условиях небольших, но весьма устойчивых форм в сильноокислых средах (вероятно тримера или тетрамера с кислородными мостиками), не обладающих способностью легкой обратимости<sup>24</sup>. При высоких значениях pH происходит дальнейший гидролиз полимеров по описанному механизму, приводящий, в конечном счете, к росту степени полимеризации и дегидратации (механизм дегидратации основного хлорида циркония рассмотрен в<sup>114</sup>). Образование соли Родда по-видимому, первый шаг в этом направлении. Свойства соли Родда показывают, что связь между атомами циркония осуществляется в данном случае, главным образом, посредством гидроксильных мостиков.

Теория, развитая Томасом, позволяет понять многие особенности кипяченых или старых растворов солей циркония, подробно описанные выше. В частности, с этой точки зрения становится объяснимым образо-

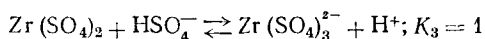
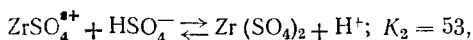
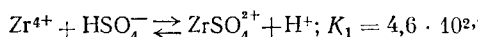
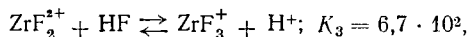
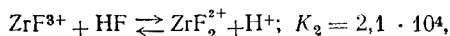
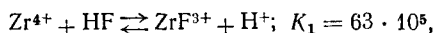
вание и исключительная устойчивость метацирконилхлоридов Руэра и метациркониевой кислоты, а также особые свойства кипяченных или старых растворов по сравнению со свежеприготовленными или отстаивавшимися непродолжительное время.

Комплексообразование с другими неорганическими и органическими аддендами. Установлено<sup>118</sup>, что по способности к комплексообразованию с цирконием обычно применяемые в химической практике адденды — комплексообразователи располагаются в следующем порядке:  $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ . Аналогично этому в работе<sup>72</sup> отмечалось, что HF значительно сильнее комплексуется цирконий, чем  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и особенно  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На комплексообразование циркония с HF указывалось в работах<sup>31, 33, 71, 115, 119</sup> и др., на комплексообразование с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — в работах<sup>38, 39, 50, 120–126</sup> и др.

Томас и Оуэнс<sup>67</sup> исследовали влияние добавок нейтральных калиевых солей некоторых органических и неорганических кислот на pH гидролиза циркония и из этих данных опробованные ими комплексообразователи расположили в следующий ряд: цитрат > оксалат > малеат > тартрат > гликолят > сукцинат = малонат = малеинат = пропионат = ацетат = фумарат > формиат > сульфат > хлорид = нитрат.

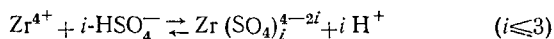
Комплексообразование циркония с серной, плавиковой, щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, фумаровой, малеиновой, ортофосфорной, ортоборной, метакремниевой, уксусной, трифторуксусной кислотами, а также с перекисью водорода исследовали Конник и Мак-Ви.<sup>103</sup> Эти авторы установили, что наиболее сильными комплексообразователями среди исследованных соединений являются HF,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Практически не комплексуют цирконий уксусная, ортоборная, янтарная и малоновая кислоты.

Конник и сотрудники<sup>103, 104</sup> подробно исследовали процесс комплексообразования циркония с сульфат- и фторид-ионами в 2М  $\text{HClO}_4$  и показали, что цирконий образует более устойчивые комплексы с ионами  $\text{F}^-$ , чем с ионами  $\text{HSO}_4^-$ . Вычисленные ими константы равновесия для последовательных реакций образования комплексов с ионами  $\text{F}^-$  и  $\text{HSO}_4^-$  имеют следующие значения:



Как видно из приведенных уравнений, авторы не предусматривают существование цирконильной структуры в идентифицированных ими комплексных ионах.

Комплексообразование циркония с сульфат-ионом исследовал Маров<sup>127</sup> методом ионного обмена при ионной силе 2,33. Найденные им значения констант равновесия реакции

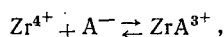


соответственно равны:  $K_1 = 466$ ;  $K_2 = 3,48 \cdot 10^3$  и  $K_3 = 3,92 \cdot 10^5$ .

Нитрат- и хлорид-ионы слабо комплексуют цирконий. Как видно из приведенных выше данных, способность к образованию комплексных ионов между ионом  $\text{Zr}^{4+}$  и ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  выражена значительно

слабее, чем у сульфат- и фторид-ионов и многих органических кислот. Согласно некоторым данным<sup>128</sup>, увеличение концентрации азотной кислоты вызывает сначала падение, а затем возрастание коэффициентов активности циркония. Характер изменения коэффициентов активности говорит о более сильном влиянии процессов, приводящих к увеличению эффективной концентрации циркония (в частности, вследствие значительной гидратации) по сравнению с ассоциацией ионов. Все количественные расчеты по комплексообразованию в азотно- и солянокислых растворах относятся к индикаторным количествам, т. е. получены в условиях, исключающих полимеризацию.

Конник и Мак-Ви<sup>103</sup> исследовали экстракцию нитрата и хлорида циркония теноилтрифторацетоном при ионной силе 2 и нашли, что константа равновесия  $K_1$  реакции



где  $\text{A} = \text{Cl}$  и  $\text{NO}_3$  как в том, так и в другом случаях равна 2. Они указали, что эти значения могут быть завышены за счет присутствия примесей. В более поздней работе Мак-Ви (цит. по<sup>129</sup>) с использованием комплексообразования в водном растворе  $\text{Zr}^{4+}$  с теноилтрифторацетоном нашел, что  $K_1 = 0,59$  и  $K_2 = 0,090$  (при ионной силе 4).

Значения  $K_1 = 2,2$ ;  $K_2 = 1,3$  (значение  $K_2 = 1,7$  приведено в<sup>105</sup>);  $K_3 = 0,55$  и  $K_4 = 0,15$  были получены Соловкиным<sup>32</sup> из данных по экстракции  $\text{Zr}^{95}$  три-*n*-бутилфосфатом в смесях  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  при общей концентрации водородных ионов 4 г-ион/л. Было показано, что кривая зависимости логарифма коэффициента распределения циркония от содержания нитрат-ионов в области концентраций  $\text{H}^+$ -ионов 3—4 г-ион/л может быть объяснена, если предположить, что в этих условиях образуются отрицательно заряженные ионы  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_5^-$  и  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_6^{2-}$  с константами образования  $K_5 \approx 0,03$  и  $K_6 \approx 0,02$ . Существование подобных комплексных ионов в области концентраций  $\text{HNO}_3$  выше 2,5М отмечено в работе<sup>130</sup>.

Маров<sup>127</sup> методом ионного обмена определил константы устойчивости нитратных комплексов иона  $\text{Zr}^{4+}$ :  $K_1 = 0,92$ ;  $K_2 = 0,46$  (ионная сила 2) и  $K_1 = 0,88$ ;  $K_2 = 0,14$  (ионная сила 4).

Для вычисления констант комплексообразования иона  $\text{Zr}^{4+}$  с хлорид-ионами Соловкин<sup>32</sup> использовал данные Левита и Фрейнда<sup>131</sup>, полученные при ионной силе раствора 6,54. Согласно его расчетам,  $K_1 = 8,4$ ;  $K_2 = 21$ ;  $K_3 = 32$  и  $K_4 = 15$ . Он не рассмотрел возможности образования ацидокомплексов в этих условиях, однако в<sup>132</sup> и других более ранних работах (см. выше) существование отрицательно заряженных комплексов циркония было доказано методами ионного обмена, электрофореза и другими методами. Согласно данным Марова<sup>127</sup>, константы устойчивости хлоридных комплексов иона  $\text{Zr}^{4+}$  равны:  $K_1 = 0,95$ ;  $K_2 = 0,12$ ;  $K_3 = 0,07$ ;  $K_4 = 0,08$  (ионная сила 2) и  $K_1 = 1,1$ ;  $K_2 = 0,21$ ;  $K_3 = 0,05$  (ионная сила 4).

Для макроконцентраций количественной характеристики комплексообразования с соляной и азотной кислотами в литературе не найдено. Качественные наблюдения показывают, что образование многоядерных ионов и гидрозолей, содержащих в своем составе анионы кислоты, присутствующей в растворе, в случае циркония имеет исключительно широкое распространение.

Хлорная кислота часто применяется для поддержания постоянной ионной силы при исследовании комплексообразования циркония в растворах различными физико-химическими методами. При этом обычно предполагается, что перхлорат-ион не взаимодействует с ионами  $\text{Zr}^{4+}$ . Однако, как показали Листер и Макдональд<sup>42</sup>, Набиванец<sup>98</sup> и другие, цирконий образует ацидокомплексы с перхлорат-ионами уже при довольно умеренных концентрациях  $\text{HClO}_4$ . С другой стороны, данные по

экстракции циркония из хлорнокислой среды три-*n*-бутилфосфатом указывают на возможность взаимодействия между цирконием и  $\text{HClO}_4$  и при низких кислотностях<sup>133, 134</sup>. В частности, Секерский<sup>134</sup> отметил, что тенденция к комплексообразованию иона  $\text{Zr}^{4+}$  с ионом  $\text{ClO}_4^-$  выше, чем у редкоземельных элементов. Количественная характеристика комплексообразования в хлорнокислых растворах дана в работе<sup>135</sup>. Авторы<sup>135</sup>, исследуя спектры поглощения перхлората циркония, нашли, что константа нестойкости цирконилперхлората равна  $1,856 \cdot 10^{-3}$ . Максимум поглощения циркония в хлорнокислых растворах найден вблизи 205 *mμ*.  $\lg \epsilon = 1,05 \cdot 10^2$ .

Цирконий образует растворимые комплексы со щавелевой кислотой и растворимыми оксалатами<sup>76, 76a</sup>, не содержащие цирконийных группировок<sup>136</sup>:  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ,  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ ,  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{6-}$  (краткую сводку см. в<sup>137</sup>). Исследовано комплексообразование с хинной, малеиновой и сульфосалициловой кислотами<sup>138</sup>; установлено комплексообразование с 2-нитрозо-1-нафтолом<sup>139</sup>, хлораниловой<sup>140</sup>, лимонной<sup>141, 142</sup>, винной, яблочной, триоксиглutarовой<sup>127, 142</sup>, аскорбиновой<sup>40</sup>, диэтилентриаминпентауксусной, нитрилотриуксусной кислотами и другими полидентатными лигандами<sup>142a, 143</sup>, карбонатом аммония<sup>132</sup>. Весьма прочные комплексы образуются при взаимодействии с этилендиаминтетрауксусной кислотой<sup>144, 145</sup>. Многие данные, касающиеся применения комплексообразователей в аналитической химии циркония, приведены в книге<sup>40</sup>. В работе Грденига<sup>146</sup> при помощи рентгеноструктурного анализа показано, что комплексным соединениям циркония наиболее свойственно координационное число 8.

Приведенным в этом разделе материалом далеко не исчерпывается способность циркония к комплексообразованию с органическими и неорганическими лигандами — число исследованных комплексов достаточно велико. По существу химия циркония (в том числе и в водной среде), это химия комплексных ионов и молекул, что объясняется высокими электростатическими характеристиками иона  $\text{Zr}^{4+}$ . Однако в специальной литературе вопрос относительно химии комплексных соединений циркония еще ни разу не освещался.

##### 5. ПРЕПАРАТИВНАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ЕЕ СВЯЗЬ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТОЯНИЕМ ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРАХ

Венейбл<sup>12</sup> разделил соединения циркония на три основных класса: первый включает нормальные соли четырехвалентного циркония, число которых весьма ограничено; второй — цирконаты; третий, наиболее многочисленный, составляют так называемые соли цирконила и другие основные продукты гидролиза нормальных солей. Не будет большим преувеличением сказать, что если исключить из рассмотрения комплексные соединения, выделяемые в условиях, исключающих гидролиз, то химия циркония окажется химией комплексных продуктов гидролиза, связь которой с химией в водных растворах не вызывает сомнений.

Сложность химического состояния соединений циркония в водных и кислых растворах, многообразие форм, образующихся в зависимости от концентрации металла, ионов водорода, присутствия комплексных аддендов или изменения внешних условий (температуры, способа приготовления растворов, порядка внесения реактивов в раствор и др.) накладывают определенный отпечаток на препаративную химию циркония. В литературе описан ряд соединений циркония, поражающих своим необычным составом, например, ферроцианиды<sup>147</sup>, или многообразием, или тем и другим вместе (например, сульфаты<sup>12, 18</sup>). В химии циркония известны многочисленные примеры невоспроизводимости отдельных экспериментов; имеются указания на получение в сходных условиях противоречивых результатов. Многие из основных соединений циркония, ко-



торым приписывается определенный состав, выделяются в твердую фазу только при строгом соблюдении условий кислотности, температуры, времени и др. Все это заставляет с осторожностью отнестись к идентификации в качестве индивидуальных соединений большинства из описанных в литературе основных продуктов гидролиза нормальных солей, в частности, сульфатов, фторидов и др.

Полученные в последнее время данные по составу иодатов<sup>7, 93, 148</sup> и ферроцианидов<sup>149</sup> убедительно подчеркивают определяющую роль ионного состояния циркония в водных растворах при осаждении трудно-растворимых солей, механизм образования которых заключается в основном в реагировании ионов осадителя со всеми видами ионов циркония, присутствующими в растворе, что влечет за собой большей частью выпадение осадков неопределенного состава, изменяющегося в зависимости от концентрации водородных ионов (т. е. от степени гидролиза иона  $Zr^{4+}$ ), содержания металла (т. е. от степени полимеризации циркония), температуры и «возраста» растворов (т. е. от структуры ионов циркония). Поэтому весьма обычным для циркония является образование осадков неопределенного состава, что проявляется не только в случае малорастворимых солей, но отмечалось, например, и для легко растворимых нитратов<sup>59</sup> и хлоридов (Эндеман<sup>9</sup>, в частности, выделил следующие соединения эмпирического состава:  $Zr_3O_4Cl_4 \cdot xH_2O$  и  $8ZrO_2 \cdot 7HCl \cdot xH_2O$ ; Бриттон<sup>21</sup> выпариванием водного раствора  $ZrCl_4$  получил оксихлорид с отношением  $Zr : Cl = 1 : 1,73$ ).

В случае иодатов и ферроцианидов не наблюдается предпочтительного образования солей, содержащих два эквивалента осадителя на атом циркония. Кроме того, оказывается, что из водных растворов дихлорида или динитрата циркония (с концентрацией  $< 0,01 M$ ), как правило, выделяются осадки, содержащие  $\sim 1,3$  эквивалента осадителя на атом циркония<sup>148, 150</sup>, что заставляет предполагать существование в этих условиях полимеров (возможно, тримера или тетрамера), значительно более гидролизованных, чем тример или тетрамер, идентифицированные Циеленом и Конником. В условиях максимального гидролиза<sup>7</sup> обычно выпадают осадки с самым разнообразным отношением  $Zr : Cl$  (в интервале  $< 1$ ). Из кислых растворов иодат калия выделяют осадки, отношение  $Zr : JO_3$  в которых мало отличается от  $1 : 3$  (при значительном избытке осадителя), и осадки с содержанием от 1 до 3 иодатных групп на атом циркония в области не слишком высоких концентраций иодата. При постоянной концентрации осадителя в растворе число гидроксильных групп в осадках тем больше, чем ниже концентрация водородных ионов. При подходящем регулировании избытка осадителя можно получить твердую фазу и так называемого определенного состава. Осадки неопределенного состава получены при взаимодействии циркония с  $H_3AsO_4$ <sup>48</sup>, 8-оксихинолином<sup>47</sup> и др. Оксихинолинаты циркония определенного состава могут быть выделены только при осаждении из среды сильного комплексобразователя, например, щавелево-кислой среды<sup>136</sup>.

Весьма интересно отметить, что существование тримера подтверждают данные Шмида<sup>23</sup>, который, приписав выделенному им соединению эмпирическую формулу  $ZrOCl_2 \cdot HCl \cdot xH_2O$ , на самом деле обычно получал осадки с отношением  $Zr : Cl \approx 1 : 2,7$ . Выпадение подобных осадков в условиях высокой кислотности (крепкая соляная кислота, насыщенная газообразным  $HCl$ ) и при значительной концентрации металла в растворе может быть объяснено только исходя из наличия тримера\*.

В отсутствие избытка  $HCl$  основной формой циркония является тетрамер, что обуславливает выпадение в твердую фазу соединений, содержащих приблизительно два эквивалента осадителя на атом цирко-

\* Существование тетрамера доказывается также данными по термическому анализу фторидов циркония и гафния<sup>151</sup>, существование тримера — из данных по исследованию влияния избытка осадителя на состав фосфатов циркония<sup>152</sup>.

ния. Поскольку тетрамер образует менее растворимые соли, чем тример (растворимость солей циркония обычно уменьшается с ростом основности), то осадки, если они не подвергаются гидролизу при промывании водой или высушиванию, соответствуют по составу цирконилхлориду. Существование в кислых растворах хлоридов циркония преимущественно тетрамера явилось, собственно говоря, причиной идентификации иона цирконила. Если в растворы добавлять спирт или ацетон, значительно понижающие растворимость хлоридов, то при достаточно низких содержаниях ионов водорода выпадают осадки неопределенного состава, подобно осадкам иодатов и ферроцианидов. Сходные результаты могут быть получены и при более высоких концентрациях соляной кислоты (в присутствии значительных количеств ацетона). В этом случае осадки содержат более двух атомов хлора на атом циркония.

Одной из причин образования осадков неопределенного состава, в частности двойных иодатов<sup>148</sup> или сульфатов<sup>153</sup> калия и циркония, является медленное установление равновесия в системах, включающих жидкую и твердую фазы. В результате этого, анализируя неравновесные осадки, являющиеся смесями неопределенного состава, обычно идентифицируют самые разнообразные соединения, подчас весьма необычных формул. Поскольку к тому же соли циркония легко подвергаются гидролизу при промывании водой или слабокислой промывочной жидкостью, легко получить заниженные результаты по содержанию в них иона-осадителя. Вопрос о влиянии кислотности промывочной жидкости на состав осадков подробно рассмотрен на примере иодатов<sup>148</sup>.

На основании изложенного можно утверждать, что иодаты и ферроцианиды не представляют исключения из общего правила, а лишь подчеркивают главную закономерность химического поведения циркония. Малая растворимость этих соединений даже в сильноокислых средах позволяет только более отчетливо обнаружить закономерности химических свойств циркония, которые, по-видимому, являются общими для большинства из известных классов его соединений, хотя и не принимаются во внимание при рассмотрении результатов препаративной химии циркония, что наиболее наглядно проявляется в случае сульфатов.

\* \* \*

Цирконий — сложный по химическим свойствам элемент. Однако, несмотря на некоторые противоречивые данные, можно сделать следующие общие замечания о его состоянии в водных и кислых растворах.

В случае микроконцентраций ( $10^{-9}$ — $10^{-11}$  M  $Zr^{95}$ ) в растворах соляной, азотной и хлорной кислот заметный гидролиз иона  $Zr^{4+}$  наблюдается уже при концентрациях иона водорода ниже  $\sim 2$  г-ион/л. Гидролиз протекает ступенчато с образованием гидроксокатионов, с общей формулой  $[Zr(OH)_x]^{4-x}$  ( $x \leq 3$ ), мономолекулярной гидроокиси  $Zr(OH)_4$ , а также смешанных комплексных катионов и нейтральных молекул вида  $[Zr(OH)_x A_i]^{4-(x+i)}$ , где  $(x+i) \leq 4$ ,  $A = Cl, NO_3$  и, по-видимому,  $ClO_4$ . В области концентрации ионов водорода  $> 2$  г-ион/л гидролиз циркония практически подавлен. В этих условиях наряду с комплексными катионами и нейтральными молекулами  $ZrA_i^{4-i}$  ( $i \leq 4$ ) обнаруживаются отрицательно заряженные ионы, количество которых возрастает в области  $[H^+] > 5$ — $6$  г-ион/л. Аналитические формулы ацидокомплексов циркония в растворах сильных кислот не установлены, однако на основании данных препаративной химии можно полагать, что в присутствии слабых комплексообразователей, таких как  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ , наиболее вероятно образование ионов только одного вида  $[ZrA_6]^{2-}$ . Исходя из высокого значения ионного потенциала  $Zr^{4+}$  очевидно, что четырехзарядный ион циркония, а также его комплексные ионы, в водных растворах в значительной степени гидратированы. Количественной характеристики

гидратации в литературе не имеется. Коллоидный цирконий (радиоцирконий) обнаружен в области высоких рН: адсорбционные коллоиды (псевдоколлоиды) в интервале рН 1,6—4; истинные коллоиды гидроксида циркония в интервале рН 4—12.

В растворах, содержащих макроколичества, химическое поведение циркония осложняется протеканием ряда реакций, природа которых с достаточной надежностью выяснена лишь в самое последнее время.

В водных растворах нормальных или основных солей циркония гидролиз прогрессирует во времени и значительно углубляется с повышением температуры или при переходе от более концентрированных к менее концентрированным растворам. В противоположность этому при постоянной концентрации ионов водорода (в кислых растворах) с увеличением концентрации циркония степень гидролиза возрастает: для макроконцентраций 0,04—0,1М гидролизованные формы обнаруживаются уже в 4М азотной кислоте.

Эти и другие факты можно объяснить, учитывая возможность протекания ряда гидролитических реакций и реакций оляции и оксоляции.

Акво-комплексы и гидроксоакво-комплексы циркония при подходящих концентрациях металла реагируют с образованием полимеров. Первая ступень этого процесса — отщепление протона от молекулы воды акво-комплекса (гидролиз) — заканчивается с появлением мостиковых ОН-групп, каждая из которых взаимодействует с двумя атомами циркония (в отличие от мостиковых или оловых групп, координированные ОН-группы связаны только с одним атомом металла). Реакции оляции протекают довольно медленно. Процессу оляции благоприятствует повышение концентрации металла и температуры, особенно повышение концентрации щелочи. Разбавление (без существенного изменения концентрации ионов водорода) или охлаждение растворов оловых соединений очень медленно обращает процесс, т. е. в процессе оляции уменьшается реакционная способность координированных ОН-групп. Разбавление, приводящее к уменьшению концентрации ионов водорода, особенно в области высоких рН, способствует протеканию реакций оляции. Гидроксо-группы легко образуют акво-группы при действии ионов водорода. Оловые группы менее легко взаимодействуют с ионами водорода или замещаются анионами, но все же медленно реагируют. Следовательно, полимеры с низким молекулярным весом, образующиеся в довольно кислых средах, при подходящих условиях относительно быстро могут быть переведены в простые гидроксо-акво-комплексы или акво-комплексы. Свойствами более или менее легкой обратимости обладают растворы солей циркония, отстаивавшиеся на холоду непродолжительное время, сильно разбавленные растворы или старые растворы, но отстаивавшиеся на холоду в кислых средах.

Быстро при нагревании и крайне медленно на холоду оловые группы отщепляют протон и превращаются в оксо-группы. Образующиеся в результате реакций оксоляции соединения чрезвычайно устойчивы. Деоксоляция — необычайно медленный процесс. В общем оловые соединения деполимеризуются с большей легкостью, чем оксо-соединения, так как протоны легче взаимодействуют с оловыми группами, чем с оксо-группами. Наиболее полно процесс оксоляции протекает в разбавленных растворах солей циркония (имеющих высокие рН) при нагревании, или в области концентрированных растворов.

В хлорнокислых растворах (1—2М  $\text{HClO}_4$ ; 25°; концентрация металла  $\sim 10^{-4}$ —0,02М) процесс оляции протекает ступенчато и заканчивается образованием тримера  $[\text{Zr}_3(\text{OH})_4]^{8+}$  и тетрамера  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ . Каких-либо доказательств в пользу существования димера (дидирконил-иона) в литературе не имеется.

В соляно- и азотнокислом растворах оловые соединения находятся в равновесии с анионами, присутствующими в растворе. Поэтому в си-

стемах, содержащих даже относительно слабые комплексообразователи, заряд тримера или тетрамера ниже, чем в хлорнокислых растворах. Тетрамер является основной формой существования циркония в водных растворах его дихлорида при концентрации соли 2М (возможно и в более низкой области концентраций). В отсутствие сильных комплексообразователей оловые формы тримера и тетрамера постепенно на холоду и быстро при нагревании переходят в оксо-формы. Анионы, которые могут войти в координационную сферу и заместить гидроксо-группы, предотвращают образование оловых мостиков. Поэтому в растворах сильных комплексообразователей, цирконий, по-видимому, находится только в мономолекулярной форме (например, в щавелевокислой среде). Степень замещения оловых мостиков анионами определяется относительными концентрациями реагентов, относительной способностью к координации внедряющегося аниона и длительностью времени старения растворов.

В слабокислых средах процессы оляции и оксоляции не заканчиваются образованием тримера и тетрамера, а протекают непрерывно, приводя в конечном счете к образованию полимеров с большим молекулярным весом. В соляно- и азотнокислом растворах или при добавлении нейтральных солей с одноименным анионом может происходить изменение заряда комплексных ионов по мере протекания процесса проникновения аниона во внутреннюю сферу комплекса, либо в результате адсорбции избытка анионов или катионов развитой поверхностью высокополимеризованного агрегата. Обращение знака заряда широко встречается в случае гидрозолей окиси циркония и явилось причиной «идентификации» ряда несуществующих комплексных соединений циркония.

Процессы оляции и оксоляции могут протекать не только в растворах, но и в твердой фазе. Свежеосажденная на холоду гидроокись циркония, по-видимому, представляет собой комплекс с относительно низким молекулярным весом, в котором отношение количества присутствующих оловых групп к количеству присутствующих оксо-групп может быть достаточно высоким. Эта гидроокись легко растворяется в кислотах. При продолжительном отстаивании осажденной на холоду гидроокиси (или при осаждении гидроокиси из горячих растворов) оловые группы переходят в оксо-группы. Окислы, в которых оловые группы полностью перешли в оксо-форму, совершенно инертны.

Процессы, протекающие в растворах, накладывают определенный отпечаток на препаративную химию соединений циркония. Имеющиеся в литературе данные убедительно подчеркивают определяющую роль ионного состояния циркония в водных растворах при осаждении труднорастворимых солей, механизм образования которых заключается в основном в реагировании ионов осадителя со всеми видами ионов циркония, присутствующими в растворе, что влечет за собой большей частью выпадение осадков неопределенного состава, меняющегося в зависимости от степени гидролиза и полимеризации ионов циркония, а также от их структуры. Поскольку к тому же промывание осадков гидролизующей промывной жидкостью приводит к замещению анионов гидроксо-группами, легко получить заниженные результаты по содержанию в них иона-осадителя. Еще одной из причин образования осадков неопределенного состава является медленное установление равновесия в системах, включающих жидкую и твердую фазы. Образование осадков неопределенного состава встречается не только в случае труднорастворимых солей, но и в случае легко растворимых хлоридов и нитратов.

Отмеченные выше особенности химического поведения циркония явились причиной «идентификации» большого числа соединений циркония необычного состава (особенно в случае сульфатов), достоверность аналитических формул которых требует тщательного подтверждения.

## ДОПОЛНЕНИЕ

Новые статьи, появившиеся в литературе уже после составления настоящего обзора, существенно дополняют материал, изложенный в основных разделах.

Зайцев и Бочкарев<sup>154</sup>, используя метод вытеснения  $\text{OH}^-$ -групп фтор-ионом, пришли к выводу о несуществовании иона цирконила в водных растворах солей циркония. Авторы считают, что цирконил в виде группы  $\text{ZrO}^{+2}$  (наряду с  $\text{Zr}(\text{OH}_2^{2+})$ ) может существовать только в твердых веществах.

Харитонов и Буслаев<sup>155</sup> и Харитонов и Розанов<sup>156</sup> на основании исследования ИК-спектров кристаллических солей показали отсутствие связи  $\text{Zr}=\text{O}$  в следующих соединениях:  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}_4\text{F}_{10}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (получено при обезвоживании  $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{Zr}_4\text{F}_{14}\text{O}$ . Согласно их данным содержат связь  $\text{Zr}=\text{O}$ :  $\text{Zr}_4\text{F}_{10}\text{O}_3$ ;  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (получено при обезвоживании  $\text{HZrF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ );  $\text{ZrOF}_2$ ,  $\text{KZrOF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NCS})_2 \cdot \text{MNCS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}=\text{NH}_4$ , K, Rb, Cs или пиридин.

Сингхи и Банерджи<sup>157</sup> изучили осаждение основных солей и гидроокиси циркония из растворов сульфата, хлорида и нитрата. Авторы в основном подтвердили выводы Бриттона<sup>21</sup>: в результате кондуктометрического и рН-метрического титрования водных растворов солей баритом и едким натром выделены основные соли эмпирического состава  $\text{Zr}(\text{OH})_{3.72}(\text{SO}_4)_{0.14}$ ;  $\text{Zr}(\text{OH})_{3.92}(\text{Cl})_{0.08}$  и  $\text{Zr}(\text{OH})_{3.94}(\text{NO}_3)_{0.06}$ .

На связь между химией водных растворов солей циркония и препаративной химией элемента указано в ряде работ.

Ионова и Тананаев<sup>158</sup> отметили влияние концентрации ионов водорода на состав ферроцианидов циркония и подтвердили возможность осаждения нормального ферроцианида циркония только из кислых сред.

Карлышева и Шека<sup>159</sup> выделяли купферронаты циркония переменного состава в зависимости от концентрации кислоты в растворах солей циркония, способа приготовления и времени выдержки растворов.

Бабко и Гридчина<sup>160</sup> изучили влияние состояния циркония в различных средах на скорость и степень реакции циркония с ксиленоловым оранжевым.

Новые данные о величинах ступенчатых констант нестойкости фторидных комплексов циркония приведены в работе Буслаева<sup>161</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Berzelius, Pogg. Ann., **4**, 117 (1825).
2. R. Hermann, J. prakt. Chem., [1], **31**, 75 (1844).
3. R. Hermann, Jahrb. Berz., **189** (1866).
4. R. Hermann, J. prakt. chem., **97**, 321 (1866).
5. E. Linnemann, Monatsh. Chem., **6**, 335, 889 (1885).
6. R. Ruer, Ztschr. anorg. Chem., **43**, 282 (1904).
7. А. С. Соловкин, Ж. неорг. хим., **4**, 2642 (1959).
8. Л. Н. Комиссарова, В. Е. Плющев, И. Н. Кременская, Ж. неорг. хим., **5**, 586 (1960).
9. H. Endemann, J. prakt. chem., [2], **11**, 219 (1875).
10. S. Paäkyll, Ber., **6**, 1467 (1873); **12**, 1719 (1879).
11. G. H. Bailey, Proc. Roy. Soc., **46**, 74 (1889); Chem. News, **60**, 8 (1899).
12. F. P. Venable, Zirconium and its Compounds, N. Y., 1922.
13. R. Ruer, Ztschr. anorg. Chem., **42**, 94 (1904).
14. R. Ruer, M. Levin, Там же, **46**, 449 (1906).
15. R. Ruer, Там же, **43**, 85 (1904).
16. W. B. Blumenthal, J. Chem. Educ., **26**, 472 (1949).
17. W. B. Blumenthal, Ind. Eng. Chem., **46**, 528 (1954).
18. W. B. Blumenthal, The chemical Behaviour of Zirconium, T—N. Y.—L., 1958.
19. E. Chauvenet, Ann. Chim. Phys., (9), **13**, 82 (1920).
20. E. H. Rodd, J. Chem. Soc., **III**, 396 (1917).
21. H. T. S. Britton, Там же, **127**, 2120 (1925).
22. O. Kulka, Beitrage zur kenntnis einiger Zirkoniumverbindungen, Bern, 1902.
23. P. Schmid, Ztschr. anorg. Chem., **167**, 396 (1927).
24. Э. Ларсен, Усп. химии, **21**, 824 (1952).
25. E. Chauvenet, L. Nicolle, C. r., **166**, 781, 821 (1918).
26. E. Chauvenet, H. Gueylard, C. r., **167**, 201 (1918).
27. F. P. Venable, D. Jackson, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2531 (1920).
28. G. Jander, K. F. Jahr, Koll. Beich., **43**, 295 (1936).
29. M. Adolf, M. Pauly, Kolloid Ztschr., **29**, 173 (1921).
30. A. Kuntzel, K. Rosenbusch, Das Leder, **4**, 153 (1953).
31. И. В. Тананаев, Л. С. Гюзеева, Химия редких элементов, 1955, вып. 2, стр. 46.
32. А. С. Соловкин, Ж. неорг. хим., **2**, 611 (1957).
33. А. К. Киракосян, И. В. Тананаев, Там же, **6**, 1808 (1961).
34. M. Falinski, Ann. Chim., **16**, 237 (1941).
35. T. D'Ans, H. Eick, Ztschr. Electrochem., **55**, 19 (1951).

36. В. Е. Green, *Anal. Chem.*, **20**, 370 (1948).
37. Е. Б. Сэнддел, Колориметрическое определение следов металлов, М.—Л., 1949.
38. А. Mayer, G. Bradshaw, *Analyst*, **77**, 476 (1952).
39. O. Gübely, A. Jacoby, *Helv. chim. Acta*, **38**, 1026 (1955).
40. С. В. Елинсон, К. И. Петров, Цирконий, химические и физические методы анализа, М., 1960.
41. E. M. Larsen, A. Gammill, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3615 (1950).
42. B. Lister, L. McDonald, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4315.
43. A. W. Laubengauer, R. B. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2704 (1940).
44. T. Kressman, J. Kitchener, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1201.
45. M. Kurbatov, J. Kurbatov, *J. Chem. Phys.*, **13**, 208 (1945).
46. W. R. Schoeller, H. Holness, *Analyst*, **70**, 319 (1945).
47. M. Borrel, P. Paris, *Anal. chim. Acta*, **4**, 267 (1950).
48. M. Jean, Там же, **3**, 96 (1949).
49. J. W. Mellor, *A compensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, 1947, VII, сmp. 144.
50. В. И. Парамонова, А. С. Воеводский, *Ж. неорг. хим.*, **1**, 1905 (1956).
51. H. W. Weiser, *Inorganic Colloid Chemistry*, N. Y., 1935, v. II, стр. 264.
52. J. van Bemmelen, *Ztschr. anorg. Chem.*, **49**, 125 (1906).
53. J. Böhm, H. Niclassen, Там же, **132**, 1 (1924).
54. O. Ruff, F. Ebert, Там же, **180**, 19 (1929).
55. S. Simon, F. Fischer, Там же, **185**, 130 (1930).
56. И. В. Башилов, Сб. Хибинские апатиты, т. VIII, стр. 109.
57. R. Ruer, *Ztschr. anorg. Chem.*, **43**, 87 (1904).
58. R. Ruer, Там же, **46**, 465 (1906).
59. A. Müller, Там же, **52**, 316 (1907).
60. W. Biltz, Ber., **37**, 1095 (1904).
61. O. Hauser, *Ztschr. anorg. chem.*, **54**, 208 (1907).
62. F. Robinson, G. H. Ayres, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2288 (1933).
63. K. S. Sen, *Ztschr. anorg. Chem.*, **174**, 61 (1928).
64. N. V. Sidgwick, *Chemical Elements and Their Compounds*, Oxford clarendon Press, 1950, p. p. XXIX, 628, 634, 654.
65. G. Hütting, Wehling, *Kolloidchem. Beicheft*, **23**, 365 (1927).
66. S. Ghose, N. Dahr, *J. Indian Chem. Soc.*, **5**, 303 (1928); **6**, 31 (1929).
67. A. W. Thomas, H. S. Owens, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1825 (1935).
68. K. Sharma, N. Dhar, *J. Indian Chem. Soc.*, **9**, 455 (1932).
69. B. Szilard, *J. Chem. Phys.*, **5**, 488, 640 (1908).
70. A. Posenheim, T. Hertzmann, Ber., **40**, 813 (1907).
71. J. Schubert, E. Conn, *Nucleonics*, **4**, N 6, 2 (1949).
72. J. Schubert, T. W. Richter, *J. Colloid Sci.*, **5**, 376 (1950).
73. J. A. Ayers, *J. Am. chem. Soc.*, **69**, 2879 (1947).
74. J. Schubert, *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 340 (1948).
75. J. T. Benedict, W. Schumb, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2036 (1954).
76. E. P. Steinberg, *Plut. Project. Record*, **9B**, 1495 (1951).
- 76а. А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, И. Н. Маров, М. К. ЧмUTOва, *Ж. неорг. химии*, **4**, 493 (1959).
77. H. Liebhafsky, E. Winslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1776 (1938).
78. И. Е. Старик, Основы радиохимии, М.—Л., 1959.
79. A. G. Becquerel, *Ann. Chim. Phys.*, (2), **48**, 337 (1831).
80. H. Hildebrandt, *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 847 (1913).
81. B. Lister, T. Hutcheon, *Research.*, **5**, 291 (1952).
82. G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4268 (1948).
83. W. Bradt, H. Linford, *Trans. Electrochem. Soc.*, **70**, 431 (1936).
84. В. А. Плотников, Е. Б. Гутман, *ЖПХ*, **19**, 826 (1946).
85. T. Kita, T. Tokumiyu, T. Katshrai, *Bull. Inst. Phys. and Chem. Res., Chem. Ed., Tokyo*, **23**, 329 (1944).
86. M. Domine-Berges, *Ann. Chim.*, (12), **5**, 106 (1950).
87. I. C. Somerville, W. Kan, *J. Am. Leather Chemists Assoc.*, **44**, 784 (1949).
88. G. Hevesy, O. Wagner, *Ztschr. anorg. Chem.*, **191**, 194 (1930).
89. E. H. Huffman, G. M. Iddings, R. C. Lilly, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4874 (1951).
90. E. H. Huffman, R. C. Lilly, Там же, **71**, 4147 (1949).
91. K. A. Kraus, G. E. Moore, Там же, **73**, 2902 (1951).
92. W. B. Blumenthal, C. A., **44**, 4266 (1950).
93. М. И. Конарев, А. Н. Пантелеева, В. В. Репина, А. С. Соловкин, *Ж. неорг. химии*, **1**, 392 (1956).
94. А. К. Киракосян, И. В. Тананаев, Там же, **4**, 852 (1959).
95. Б. И. Набиванец, Там же, **6**, 1319 (1961).
96. F. M. Larsen, P. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6223 (1954).
97. Б. И. Набиванец, *Ж. неорг. химии*, **6**, 1150 (1961).
98. Т. А. Белявская, Му Бин-вень, *Вестник МГУ, серия мат. астр., физ., хим.*, **14**, № 4, 207 (1959).

99. К. Б. Яцимирский, Л. П. Райзман, Там же, 6, 2496 (1961).
100. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, М., 1951.
101. Актиниды, под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца, ИЛ, М., 1955.
102. И. Е. Старик, И. А. Скульский, Радиохимия, 1, 379 (1959).
103. R. Connick, W. McVey, J. Am. Chem. Soc., 71, 3182 (1949).
104. R. Connick, W. Reas, Там же, 73, 1171 (1951).
105. В. И. Парамонова, А. Н. Сергеев, Ж. неорг. химии, 3, 215 (1958).
106. В. М. Пешкова, Н. В. Мельчакова, С. Г. Жемчужин, Там же, 6, 1233 (1961).
107. И. В. Пятницкий, Е. С. Пилипюк, Укр. хим. ж., 27, 247 (1961).
108. R. Schultz, E. M. Larsen, J. Am. Chem. Soc., 72, 3610 (1950).
109. A. Zielen, R. Connick, Там же, 78, 5785 (1956).
110. K. Kraus, J. Johnson, Там же, 75, 5769 (1953).
111. J. Johnson, K. Kraus, Там же, 78, 26, 3937 (1956).
112. A. Clearfield, P. Vaughan, Acta Cryst., 9, 555 (1956).
113. G. Muha, P. Vaughan, J. Chem. Phys., 33, 194 (1950).
114. W. Castor, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 75, 4804 (1953).
115. А. К. Бабко, Г. И. Гридчина, Ж. неорг. химии, 6, 1326 (1961).
116. L. Pokras, J. Chem. Educ., 33, № 4; 5; 6 (1956).
117. К. Роллинсон, В кн. Химия координационных соединений, под ред. Дж. Бейлара мл., Д. Буша, ИЛ, М., 1960, стр. 379.
118. J. H. de Boer, Ztschr. anorg. Chem., 165, 1 (1927).
119. А. К. Бабко, Ж. неорг. химии, 4, 1060 (1959).
120. O. Hauser, H. Herzfeld, Ztschr. anorg. Chem., 106, 1 (1919).
121. R. Lassere, C. A., 45, 3631 (1951).
122. I. Somerville, W. Kan, C. A., 44, 3732 (1950).
123. T. Flagg, H. Liebhafsky, E. Winslow, J. Am. Chem. Soc., 71, 3630 (1949).
124. B. Lister, J. Chem. Soc., 1951, 2807, 3123.
125. J. H. Joe, G. Overholser, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 3 (1943).
126. В. Ф. Саксин, Научн. докл. высш. школы, Химия и физ. технология, 1959, № 1, 75.
127. И. Н. Маров, Автореферат кандидатской диссертации, АН ССРСОХИ, 1961.
128. Н. М. Адамский, С. М. Карпачева, И. Н. Мельников, А. М. Розен, Радиохимия, 2, 400 (1960).
129. E. Hesford, H. McKay, Trans. Faraday Soc., 54, 573 (1958).
130. А. М. Трофимов, Л. Н. Степанова, Радиохимия, 1, 400 (1959).
131. A. Levitt, H. Freund, J. Am. Chem. Soc., 78, 1645 (1956).
132. И. П. Алимарин, Т. А. Белявская, Му Бин-вень, Радиохимия, 1, 645 (1959).
133. E. Murbach, W. McVey, U. S. Atomic Energy Comis., LRL-115 (1954).
134. S. Siekierski, J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 129 (1959).
135. P. Rama Murthy, C. S. Patel, Naturwiss., 48, 693 (1961).
136. А. В. Виноградов, В. С. Шпинель, Ж. неорг. химии, 6, 1338 (1961).
137. А. А. Гринберг, В. И. Астапович, Там же, 6, 321 (1961).
138. А. Я. Дейч, Там же, 6, 438 (1961).
139. H. Tonassen, W. de Monsabert, J. Am. Chem. Soc., 74, 5298 (1952).
140. B. Thamer, A. Voigt, Там же, 73, 3197 (1951).
141. Л. Н. Шеронов, Б. В. Птицын, Ж. неорг. химии, 4, 367 (1959).
142. Д. И. Рябчиков, А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, И. Н. Маров, Там же, 4, 1814 (1959).
- 142a. W. E. Brown, W. Rieman, J. Am. Chem. Soc., 74, 1278 (1952).
143. B. Intorre, A. Martell, Там же, 82, 358 (1960).
144. L. Morgen, N. Tustus, Там же, 78, 33 (1956).
145. А. К. Бабко, М. И. Штокало, Зав. лаб., 1958, № 6, 674.
146. D. Grdenic, XVII Intern. Congress of pure and applied Chem., München, 1959, A 313, 68.
147. F. P. Venable, E. O. Moehlmann, J. Am. Chem. Soc., 44, 1705 (1922).
148. М. И. Конарев, А. С. Соловкин, ЖОХ, 24, 1113, 1279 1901 (1954).
149. А. С. Соловкин, Ж. неорг. химии, 5, 73 (1960).
150. И. В. Тананаев, Е. А. Ионова, Ж. неорг. химии, 2, 2468 (1957).
151. Ю. А. Буслаев, Ю. Е. Горбунова, М. П. Густякова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 195.
152. L. Bactis, T. Pelsmaekers, J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 124 (1961).
153. В. Н. Боброва, Радиохимия, 2, 364 (1960).
154. Л. М. Зайцев, Г. С. Бочкарев, Ж. неорг. химии, 7, 795 (1962).
155. Ю. Я. Харитонов, Ю. А. Буслаев, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 393.
156. Ю. Я. Харитонов, И. А. Розанов, Там же, 1962, 402.
157. R. P. Singh, N. R. Banergjee, J. Indian Chem. Soc., 38, 865 (1961).
158. Е. А. Ионова, И. В. Тананаев, Ж. неорг. химии, 7, 791 (1962).
159. К. Ф. Карлышева, И. А. Шека, Там же, 7, 1291 (1962).
160. А. К. Бабко, Г. И. Гридчина, Там же, 7, 889 (1962).
161. Ю. А. Буслаев, Там же, 7, 1204 (1962).