

Ю. А. АФАНАСЬЕВ, А. И. РЯБИНИН, В. П. ЕРЕМИН

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАБОРАТА ЦИРКОНИЯ

(Представлено академиком А. В. Николаевым 5 XI 1973)

При исследовании сорбции бора из морской воды гидроокисью циркония ⁽¹⁾ было установлено, что последний является эффективным сорбентом растворенных боратов. Однако данных о характере взаимодействия катионов циркония с анионами бора нами в литературе не обнаружено. Мы высказали предположение об образовании химического соединения бората циркония при взаимодействии борат-ионов с гидроокисью циркония.

Настоящая работа посвящена доказательству существования бората циркония — нового неорганического соединения и изучению его физико-химических свойств.

Синтез. В насыщенный раствор борной кислоты (х.ч.) при 30° вводился оксихлорид циркония (марки ч., перекристаллизованный) до соотношения В:Zr=10:1. При механическом перемешивании добавлялся раствор аммиака (1:1) до pH 4. Образовавшийся гель отфильтровывался и осадок замораживался в холодильной камере. После оттаивания осадок отфильтровывался и высушивался при комнатной температуре. Таким образом было получено в разное время несколько образцов. Некоторая доля каждого образца подвергалась более глубокой сушке (180°С, 3–4 часа).

Химический анализ. Навески изучаемого вещества (50–70 мг) растворялись в 50 мл 2N HCl при нагревании и непрерывном перемешивании. Полученный раствор переносился в мерную колбу на 100 мл и доводился до метки 2N HCl. В отдельных аликвотах определяли цирконий и бор. Цирконий определялся фотоколориметрически с ксиленоловым оранжевым ⁽²⁾ на фотоколориметре КФ-5 с использованием светофильтра 510–520 мμ и кюветой 10 мм.

Бор определялся по специально разработанной методике потенциометрического титрования маннитоборной кислоты едким натром с предварительной маскировкой циркония оксалатом аммония. При этом использовался рН-метр РНК-1 с комбинированным электродом.

Химический состав исследованных образцов представлен в табл. 1.

Термо- и дериватограммы снимались на дериватографе OD-102 от 20 до 1000°С с навеской 100 мг в алюмокерамическом тигле. Эталон служила

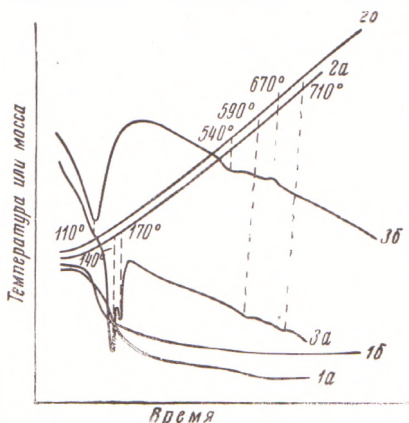


Рис. 1. Термо- и дериватограммы. 1 — изменение массы; 2 — изменение температуры; 3 — дифференциальное изменение температуры. а — старый, б — молодой водный образец

окись алюминия. Термо- и дериватограммы представлены на рис. 1, из которого видно, что для молодого образца при 110° имеет место эндоэффект со значительной потерей массы. Для старого образца на дифференциальной температурной кривой эндоэффект проявляется при 140 и 170° и также сопровождается значительной потерей массы (~ 20 мг), очевидно воды.

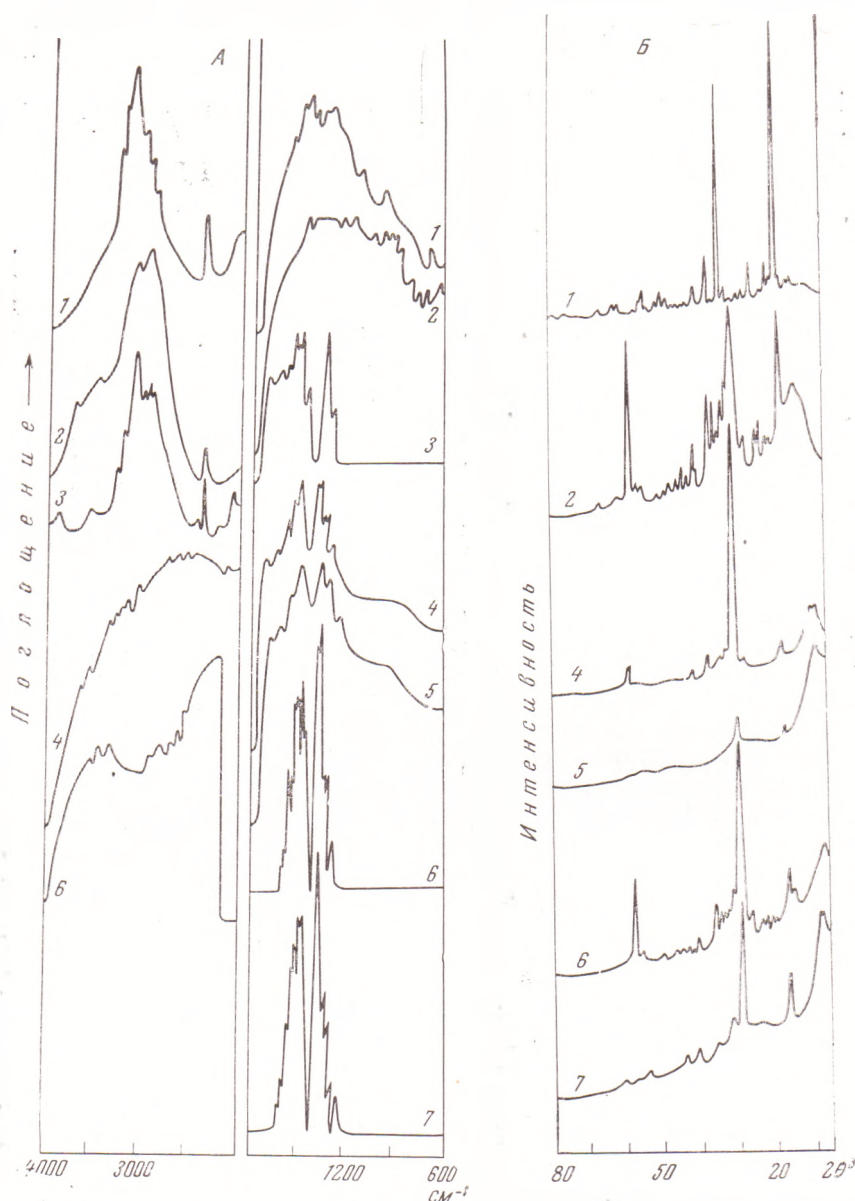


Рис. 2. И.-к. спектры (А) и дифрактограмма (Б) беры (1), борной кислоты (2), гидрокиси циркония (3), образцов старого водного (4), старого сухого (5), молодого водного (6) и молодого сухого (7)

Кроме того, для обоих образцов наблюдались небольшие эндо- и экзоэффекты соответственно при 540 и 670° для молодого и 590 и 710° для старого образцов. Эндоэффект в обоих случаях сопровождается небольшой потерей массы (1–2 мг). Наличие экзоэффекта можно объяснить фазовым переходом второго рода.

И.-к. спектры снимались на спектрометре ИКС-14А с призмами LiF и NaCl. Таблетки образцов готовили прессованием с KBr с помощью специально изготовленной пресс-формы. На рис. 2А показаны и.-к. спектры изученных образцов, а также буры, борной кислоты и гидроокиси циркония. Из сравнения представленных спектров видно, что в исследованных образцах нет ни борной кислоты, ни буры в свободном виде. Однако пали-

Т а б л и ц а 1

Образец	Время приготовления	Условия сушки, °С	Состав, масс. %			Ат. отношения	
			Zr	B	O	Zr : B	Zr : O
Старый водный	VI 1972	25	28,3	14,7	—	1 : 4,3	—
Старый сухой	VI 1972	180	36,5	16,3	47,2	1 : 3,8	1 : 7,4
Молодой водный	VI 1973	25	29,2	13,4	—	1 : 3,9	—
Молодой сухой	VI 1973	180	37,0	17,4	45,6	1 : 4,0	1 : 7,0

Примечание. Кислород рассчитывался по разности; все образцы исследовались в июне — июле 1973 г.

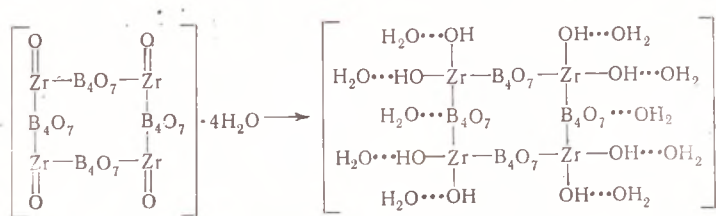
чие определенного сходства спектров буры и образцов в области $1400\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ позволяет считать, что в состав синтезированного вещества входит тетраборат-ион. Полоса, соответствующая деформационным колебаниям молекулы воды, в случае водных образцов находится в области $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, что весьма сходно с гидратированным сульфатом циркония ⁽³⁾. Эта полоса отсутствует у сухих образцов. В области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (область валентных колебаний молекул воды) у водных образцов лежит широкая полоса, в отличие от буры, борной кислоты и гидроокиси циркония с несколькими плохо разрешенными максимумами. Это свидетельствует о существовании водородных связей нескольких типов ⁽³⁾.

Дифрактограммы снимались на электронном микроскопе УЭМБ-100К со скоростью 2 град/мин на излучении CuK_α с никелевым фильтром при токе 12 ма. На рис. 2Б приведены дифрактограммы буры, борной кислоты изученных образцов. Видно, что дифрактограммы водных образцов более сходны с дифрактограммами буры, а не борной кислоты. Возраст образцов существенно не сказывается на их кристаллической структуре. Дифрактограммы сухих образцов значительно проще. Дифрактограмма гидроокиси циркония не приводится, так как она рентгеноаморфна.

Обсуждение результатов и выводы. Совокупность представленных данных свидетельствует о том, что полученные образцы представляют собой новое химическое соединение — тетраборат циркония с валовым составом $\text{ZrO}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это соединение устойчиво во времени (см. табл. 1), при нагревании обезвоживается, теряя примерно $4\text{H}_2\text{O}$, устойчиво по крайней мере до 1000° . Как и ряду других соединений циркония, тетраборату циркония свойствен процесс «старения». Однако в отличие, например, от гидроокиси циркония, процесс старения которой выражается в потере воды ⁽⁴⁾, старение тетрабората циркония заключается в упрочнении связи молекул воды. Доказательством этому служит сдвиг эндоеффекта на термограмме (рис. 1) в сторону более высокой температуры и дуплетность этого эффекта старого образца.

Тетраборат циркония, несомненно, как и ряд других соединений циркония (гидроокись, сульфат, карбонат, оксалат и др.), является полимерным. И в соответствии с приведенными фактами можно предположи-

тельно представить строение тетрабората циркония и процесс его старения схемой:



Кубанский государственный университет
Краснодар

Поступило
24 X 1973

Севастопольское отделение
Государственного океанографического института

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Николаев, А. И. Рябинин, ДАН, т. 207, № 1, 149 (1972). ² В. Ф. Лукьянов, Е. М. Князева, ЖАХ, т. 16, 2, 248 (1961). ³ А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова, Состояние воды в органических и неорганических соединениях, «Наука», 1973. ⁴ Л. М. Зайцев, В кн. Химия долгоживущих осколочных элементов, М., 1970, стр. 184.