

М. В. МОХОСОЕВ, В. И. КРИВОБОК, С. С. ПАЛИЦЫНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНОГО ДИВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 15 IX 1975)

В ряде работ (¹⁻⁵) имеются данные о получении вольфрамата циркония как осаждением из водных растворов, так и твердофазными реакциями. В некоторых из них (^{1, 5}) представляют его в виде $ZrOWO_4 \cdot 1,5H_2O$, другие условно обозначают ВЦ — вольфрамат циркония или ограничиваются записью валового состава (⁴). Критерием оценки типа соединения служили данные химического анализа и термогравиметрического исследования.

Указанные методы не могут служить достаточным основанием для идентификации характера полученного соединения.

Для решения этой задачи нами использованы, кроме вышепаванных методов, рентгенофазовый, электронографический, и.к. спектроскопический, кристаллооптический и ядерный магнитный резонанс.

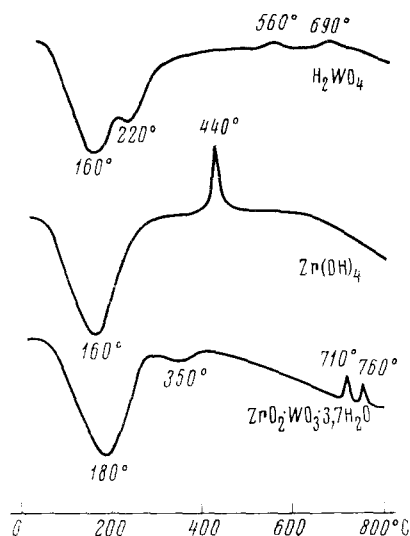


Рис. 1

Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа

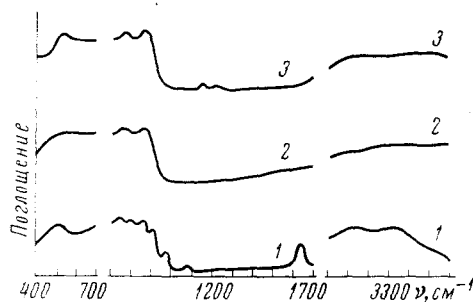


Рис. 2

Рис. 2. И.к. спектры воздушно-сухого (1) и прокаленного при 700° (2) $ZrO_2 \cdot WO_3 \cdot 3,7H_2O$ и трехокиси вольфрама WO_3 (3)

На основании исследования системы $ZrOCl_2-Na_2WO_4-H_2O$ методом изомольярных серий с применением комплексных методов исследования жидких и твердых фаз установлено образование соединения при соотношении компонентов $ZrO_2 : WO_3 = 1$. По результатам химического анализа соединения, выделенного в экстремальной точке (цирконий определяли осаждением с купфером (⁶), вольфрам калориметрически с роданидом натрия (⁷)) получен валовый состав $ZrO_2 \cdot WO_3 \cdot 3,7H_2O$.

Воздушно-сухой образец белого цвета, по данным кристаллооптического исследования однофазный и представляет собой изоморфные кристаллы. Дифрактограммы этого образца указывают на рентгеноаморфность и это состояние сохраняется до температуры 700° С, выше которой имеет место разложение на ZrO_2 и WO_3 .

На кривых нагревания (рис. 1) воздушно-сухого образца наблюдаются два эндозффекта при 180 и 350° С и два экзозффекта при 710 и 760° соответственно. Эндотермические эфффекты связаны с потерей адсорбционной (1 моль), кристаллической (2,2 моля) и прочносвязанной (0,5 моля) воды (1, 2). Температуры экзозффектов 710 и 760°, на основании данных рентгенофазового анализа о разложении продукта при 700°, можно объяснить

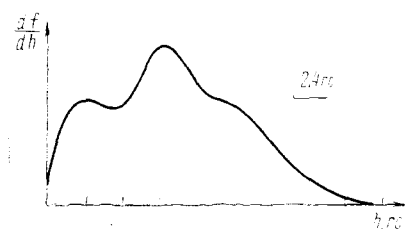


Рис. 3. Спектр я.м.р. $\text{ZrO}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$.

кристаллизацией ZrO_2 и WO_3 . Чистые окислы ZrO_2 и WO_3 кристаллизуются при более низких температурах: ZrO_2 — 440°, WO_3 — 560° (рис. 1) (1, 2). Значительный сдвиг температур кристаллизации исходных окислов можно интерпретировать наличием химической связи в соединении (2).

И.к. спектры были получены как для воздушно-сухого образца $\text{ZrO}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$, так и для прокаленного при 700° (рис. 2). В воздушно-сухом состоянии $\text{ZrO}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$ имеет ряд полос поглощения в области валентных колебаний $\text{W}-\text{O}$, отнесенных авторами работы (8) к колебаниям ионов $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, а также полосу поглощения с максимумом 1070 см^{-1} , которая характерна для деформационных колебаний связи $\text{Me}-\text{OH}$ (9), последнее позволяет предположить наличие структурно-связанной воды. При частоте 1640 см^{-1} имеется интенсивная полоса поглощения, соответствующая деформационным колебаниям адсорбционной и кристаллизационной воды. Область валентных колебаний OH -групп прочносвязанной и свободной воды характеризуется широкой полосой поглощения с небольшим плечом при 3600 см^{-1} . При прокаливании (100–400°) максимум полос уменьшается и исчезает полностью, спектры плохо разрешены, что объясняется термическими перегруппировками в кристаллической решетке. И.к. спектр образца прокаленного при 700° (рис. 2, 3) имеет полосы поглощения характерные для WO_3 .

Спектр я.м.р. содержит узкую линию ($\Delta H=4,4$ гс) и широкую ($\Delta H=14,5$ гс) (рис. 3). Форма спектра несколько необычна по сравнению со спектром кристаллогидратной воды: в области поля 18–20 гс амплитуда

Таблица 1

Электронотрама воздушно-сухого образца состава $\text{ZrO}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$

I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/d^2		hkl	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/d^2		hkl
		экспер.	расчет.				экспер.	расчет.	
1	3,853	0,0674	0,0665	100	<1	1,260	0,6299	—	—
<1	3,252	0,0946	—	—	3	1,227	0,6642	0,6652	311
5	2,749	0,1323	0,1330	110	1	1,171	0,7293	0,7317	310
1	2,307	0,1879	—	—	<1	1,155	0,7496	—	—
2	2,236	0,2000	0,1996	111	2	1,120	0,7972	0,7982	222
<1	1,979	0,2553	—	—	<1	1,071	0,8718	0,8647	320
3	1,934	0,2674	0,2661	200	3	1,037	0,9299	0,9313	321
<1	1,885	0,2814	—	—	<1	0,969	1,0650	1,0643	400
2	1,739	0,3307	0,3326	210	<1	0,939	1,1341	1,1308	410
<1	1,629	0,3768	—	—	2	0,912	1,2023	1,1974	330, 411
4	1,582	0,3996	0,3991	211	<1	0,890	1,2625	1,2639	331
<1	1,506	0,4409	—	—	1	0,867	1,3303	1,3304	420
<1	1,467	0,4647	—	—	<1	0,846	1,3972	1,3969	421
2	1,374	0,5297	0,5322	220	1	0,825	1,4692	1,4634	332
<1	1,345	0,5528	—	—	<1	0,791	1,5983	1,5965	422
1	1,291	0,6000	0,5987	300, 221	1	0,760	1,7313	1,7295	510, 431

кривой поглощения заметно больше, в то же время она отлична от формы спектра линий для оксония ⁽¹⁰⁾. В работе ⁽¹¹⁾ наблюдалась подобная форма спектров я.м.р. Такую форму можно объяснить, предположив существование сильно связанной группировки (H₂O...OH), где три протона образуют неправильный треугольник и благодаря дипольному взаимодействию между ними увеличивается амплитуда линии поглощения в области 18–20 гс. По расчетам спектров я.м.р. установлено наличие в данном составе ZrO₂·WO₃·3,7H₂O одной группы OH⁻.

С помощью электронографического анализа удалось получить дифракционную картину для этого образца. Основное количество линий довольно хорошо индуцируется на основе простой кубической решетки со структурой типа перовскита (табл. 1). Присутствие нескольких слабых линий мы считаем следствием изменения симметрии решетки. Поэтому полученное соединение имеет псевдокубическую решетку с периодом $a=3,878 \text{ \AA}$.

В результате физико-химического исследования установлена однофазность и индивидуальность соединения валового состава ZrO₂·WO₃·3,7H₂O. Продукт устойчив до температуры 700°, выше 700° разлагается на окислы ZrO₂ и WO₃. На основании этих исследований и литературных данных по состоянию ионов циркония ⁽¹²⁾ и вольфрама ⁽¹³⁾, полученному соединению приписан основной характер и формула $[\text{ZrO}(\text{OH})]_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$.

Институт естественных наук
Бурятского филиала
Сибирского отделения Академии наук СССР
Улан-Удэ

Поступило
7 III 1975

Донецкий государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Спицын, Л. Н. Комиссарова, З. А. Владимирова, ДАН, т. 127, № 1, 120 (1959).
- ² Н. О. Осипова, Е. С. Бойчинова, ЖПХ, № 10, 2186 (1968); сб.: Ионный обмен и нониты, 1970, стр. 39.
- ³ Ю. В. Помакин, Е. С. Бойчинова, ЖПХ, т. 45, в. 8, 1683 (1972).
- ⁴ K. N. Saku, J. Ind. Chem. Soc., v. 47, № 4, 387 (1970).
- ⁵ P. Sanchez-Batanero, F. Burriel-Marti, Inform. quim. anal., v. 26, № 1, 15 (1972).
- ⁶ А. Я. Шескольская, ЖАХ, т. 17, 8, 949 (1962).
- ⁷ Г. Шарло, Методы аналитической химии, Количественный анализ неорганических соединений, «Химия», 1966, стр. 600.
- ⁸ В. Я. Кабанов, В. И. Спицын, ДАН, т. 148, № 1, 109 (1963).
- ⁹ А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова, Состояние воды в органических и неорганических соединениях, М., «Наука», 1973, стр. 82.
- ¹⁰ R. E. Richards, J. A. Smith, Trans. Farad. Soc., v. 47, 1261 (1951).
- ¹¹ В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, ДАН, т. 166, 160 (1966).
- ¹² У. Б. Блюменталь, Химия циркония, М., ИЛ, 1963, стр. 116.
- ¹³ S. F. Lin, S. T. Sheng, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 26, 126, 131 (1953).