

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ЖУК Мария Ивановна

**СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ТЕРМОРАСПАДА
ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ И АРСЕНАТОВ
НЕКОТОРЫХ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

02.00.01 — неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1980

Работа выполнена в Горьковском государственном университете имени Н. И. Лобачевского.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
И. А. Коршунов,

кандидат химических наук, доцент
Н. Г. Черноруков.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
В. И. Пахомов,
кандидат химических наук
П. П. Мельников.

Ведущая организация: Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова, г. Минск.

Автореферат разослан „21“ января 1980 г.

Защита диссертации состоится „27“ февраля 1980 г.
в 10 часов на заседании Специализированного совета К.002.37.01 в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР (Москва, Ленинский пр-кт, 31).

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 117071, Москва, В-71, Ленинский пр-кт, ИОНХ, ученому секретарю совета.

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук

И. Ф. Аленикова

Актуальность работы. В настоящее время увеличилось число работ, посвященных изучению свойств фосфатов и арсенатов поливалентных металлов. Повышенный интерес к этим разделам химии фосфора и мышьяка связан с расширением практического применения данных соединений в препаративной и аналитической химии, а также в различных областях народного хозяйства.

Среди фосфатов и арсенатов поливалентных металлов следует выделить группу моногидратов двузамещенных фосфатов (МДФ) и арсенатов (МДА) четырехвалентных металлов общего состава $Me(\text{HXO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Me — Ti, Zr, Hf, Th, а X — P, As. Указанные соединения имеют широкие перспективы использования для сорбции из водных растворов щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов, а также для внутрigrуппового и междугруппового разделения лантаноидных и актиноидных элементов.

Столь разнообразные перспективы применения обусловлены особенностями строения МДФ и МДА четырехвалентных металлов. Однако, строение этих соединений, в особенности характер связей между функциональными группами, состояние гидратной воды, влияние природы металла на структурные параметры изучены недостаточно, в то время, как знание этих вопросов необходимо для выявления ценных в прикладном отношении свойств. Успешное использование данных соединений в высокотемпературных химических процессах лимитируется неполнотой сведений о термоустойчивости и механизме их термораспада в воздушной и водной средах.

Актуальность диссертационной работы заключается в том, что впервые систематически изучены строение, термоустойчивость и механизм термораспада на воздухе и в контакте с водой моногидратов двузамещенных фосфатов и арсенатов титана, циркония, гафния и тория.

Цель работы. Цель работы заключается в систематическом изучении строения, термоустойчивости и механизма термораспада на воздухе и в контакте с водой МДФ и МДА титана, циркония, гафния и тория и выработке на основе полученных результатов рекомендаций по практическому применению данных соединений.

Научная новизна. Систематически изучены особенности строения и механизм термораспада на воздухе и в контакте с водой МДФ и МДА титана, циркония, гафния и тория.

Определены параметры элементарных ячеек и коэффициенты упаковок данных соединений. Показано, что моноклинные МДФ и МДА титана, циркония и гафния слоистого строения, изоструктурны между собой, а для МДА тория наблюдается морфотропный переход к гексагональной сингонии с сохранением слоистого типа структуры, что объясняется увеличением координационного числа металла с шести до семи.

Проведено отнесение частот в ИК спектрах исследуемых соединений. На основании анализа колебаний ионов HfO_4^{2-} показано, что их симметрия понижается в поле кристалла до C_1 , C_s .

Установлено, что межслоевые связи наиболее прочны в солях титана и тория.

Определены геометрические и энергетические параметры водородных связей молекул гидратной воды в МДФ и МДА титана, циркония, гафния и тория в сравнении с изоструктурными моноклинными фосфатами и арсенатами германия, олова и свинца аналогичного состава. Показано, что самые прочные связи образуют молекулы воды в МДА тория. Для моноклинных солей прочность водородных связей растет с уменьшением ионного радиуса металла. Установлено, что Н-связи понижают симметрию как плотноупакованных слоев, так и молекул воды, причем в фосфатах, которые упакованы плотнее, чем арсенаты, искажение данных молекул сильнее.

Методом измерения равновесной упругости паров воды определены значения констант равновесия, тепловые эффекты для реакций удаления гидратной воды. Показано, что тепловые эффекты данных реакций растут симбатно энергиям Н-связей молекул воды, определенным из спектроскопических данных.

При исследовании термораспада МДФ и МДА титана, циркония и гафния на воздухе и в контакте с водой получены и идентифицированы новые кристаллические фазы:

β -Ti(HPO_4)₂, Ti(OH)PO₄, Ti₂O(PO₄)₂, β -Ti(HAsO₄)₂,
Ti(OH)AsO₄, Ti₂O(AsO₄)₂, Ti₃(AsO₄)₄, TiAs₂O₇, β -Zr(HPO₄)₂,
 β -Zr(HAsO₄)₂, Zr(OH)AsO₄, Zr₂O(AsO₄)₂, β -Hf(HPO₄)₂,
 β -Hf(HAsO₄)₂, Hf(OH)AsO₄, Hf₂O(AsO₄)₂.

Определены условия их синтеза, пределы термоустойчивости, а также ИК-спектроскопические, рентгенографические и, в большинстве случаев, кристаллографические характеристики.

Разработана общая схема термораспада Me(HXO_4)₂·H₂O на воздухе в интервале температур 20—1500°C.

Установлено, что при удалении гидратной воды уменьшается стягивание ионно-ковалентных слоев в направлении оси x, при этом между слоями образуются водородные связи, разупорядоченные в том же направлении.

Для дегидратированных двузамещенных фосфатов (ДФ) и арсенатов (ДА) обнаружены полиморфные фазовые переходы первого рода, которые объяснены возникновением H-связей между протонами кислых групп одного слоя и кислородами первой координационной сферы металла соседнего слоя, при этом обнаружена четкая корреляция между устойчивостью высокотемпературных фаз и плотностью упаковки структуры соединений: в «рыхлых» ДА фазовые переходы необратимы, для ДФ и ДА со средней плотностью упаковки превращения носят энантиотропный характер, для плотноупакованного ДА тория подобного перехода не наблюдается.

Показано, что реакции удаления гидратной воды и полиморфные переходы имеют топотаксический характер.

Показано, что термоустойчивость ДФ и ДА по отношению к реакциям конденсации кислых групп растет с увеличением прочности связей между слоями, продукты конденсации α -MeX₂O₇ имеют неупорядоченную структуру, углы X—O—X в ионах X₂O₇⁴⁻ значительно отличаются от 180°, α -MeX₂O₇ кристаллизуются с образованием кубических β -MeX₂O₇, при этом углы X—O—X в нецентросимметричных ионах возрастают. Показано, что стерические факторы являются причиной образования низкосимметричных пироарсенатов титана и тория.

Нагревание пироарсенатов приводит к диссоциации ионов $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ и удалению половины арсенатных ионов, а также к реберной конденсации полиэдров металла с образованием цепей из пентагональных бипирамид MeO_7 , в результате чего образуются оксоортоарсенаты состава $\text{Me}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$.

Изучена термоустойчивость МДФ и МДА титана, циркония и гафния в контакте с водой в интервале температур 20—300°C и давлений 1—88 атм. Определено, что порогом гидролитической устойчивости МДФ и МДА титана являются температуры 70—80°C, МДА циркония и гафния — 120°C, МДФ циркония и гафния — 300°C.

Показано, что механизм гидролиза данных соединений обусловлен образованием гидролизованных форм металла и фосфатных или арсенатных ионов, вторичные реакции между которыми приводят, в зависимости от температуры, к образованию аморфных или кристаллических осадков.

Найдены неизвестные ранее гидроксоортоарсенаты титана, циркония и гафния и гидроксоортофосфат титана.

Практическая ценность работы. В данной работе впервые определены кристаллографические параметры МДФ и МДА титана, гафния и тория. Определены условия синтеза, пределы термической устойчивости, рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики для группы неизвестных ранее солей: β -модификаций ДФ и ДА титана, циркония и гафния, гидроксоортофосфата титана, гидроксоортоарсенатов титана, циркония и гафния, оксоортоарсенатов титана, циркония и гафния. Определены теплоты реакций удаления гидратной воды и полиморфных фазовых переходов в двузамещенных фосфатах и арсенатах титана, циркония, гафния и тория. Эти данные могут быть использованы в качестве справочных.

Проведена классификация МДФ и МДА по термоустойчивости их функциональных групп на воздухе и в воде. Эти результаты необходимы для выбора оптимальных режимов использования данных соединений в высокотемпературных химических процессах.

Определены температурные и временные интервалы, в которых МДФ и МДА титана, циркония и гафния могут использоваться для очистки водных теплоносителей энергетических установок от катионных продуктов коррозии.

На основании проведенных исследований даны рекомендации по практическому применению данных соединений, которые в настоящее время внедряются в НИИАР'е (г. Дмитровград).

Апробация работы. Результаты исследований, вошедших в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на: III научной конференции молодых химиков г. Горького, май 1975 г.; II Менделеевском съезде, г. Алма-Ата, сентябрь 1975 г.; V Всесоюзном совещании по физико-химическим методам анализа неорганических соединений и материалов, г. Москва, июнь 1976 г.; университетской конференции по итогам научной работы за 1976 г., г. Горький, ГГУ, февраль 1977 г. (два доклада); Всесоюзном симпозиуме по водородной связи, г. Харьков, сентябрь 1977 г.; Всесоюзной конференции по ионному обмену, г. Москва, июнь 1979 г.; VII научной конференции молодых химиков г. Горького, май 1979 г.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Она содержит 96 страниц печатного текста, 30 таблиц и 26 рисунков. Библиография содержит 178 названий. Приложение содержит одну страницу печатного текста и 17 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I

СТРОЕНИЕ МОНОГИДРАТОВ ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ И АРСЕНАТОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И ТОРИЯ

В соответствии с известными рентгеноструктурными исследованиями МДФ и МДА циркония изоструктурны и имеют слоистую структуру. Слои построены из октаэдров MeO_6 и тетраэдров $НХO_4$, связаны между собой слабыми Н-связями и силами Ван-дер-Ваальса, молекулы гидратной воды изолированы друг от друга в полостях между слоями. Известно и другое мнение о строении МДФ циркония: половина протонов кислых групп образуют с гидратной водой ионы гидроксония, в результате чего слои приобретают отрицательный заряд.

Методами рентгенографии нами определены кристаллографические параметры МДФ и МДА титана, гафния и тория

(таблица 1). Отмечено, что небольшой размер иона Ti^{4+} приводит к меньшим размерам элементарных ячеек МДФ и МДА титана, по сравнению с солями циркония и гафния, а большой размер иона Th^{4+} служит причиной морфотропного перехода к гексагональной сингонии в арсенате тория. Переход объяснен увеличением координационного числа атома тория до семи за счет присоединения кислорода гидратной воды. Значительное уменьшение межслоевых расстояний (d_{002}) однозначно свидетельствует об усилении межслоевых связей.

Впервые, с единой точки зрения проведено отнесение частот в ИК спектрах поглощения $Me(NHO_4)_2 \cdot nH_2O$ и обсуждено влияние природы металла на колебания фосфатных и арсенатных ионов.

Для выяснения вопроса о заряде слоев проведен кристаллохимический расчет заряда одного слоя для $Me(NHO_4)_2 \cdot nH_2O$ и установлено, что в целом слои электронейтральны. Анализ ИК спектров подтвердил отсутствие ионов гидроксония в исследуемых соединениях, а все пики поглощения, относящиеся к колебаниям групп OH однозначно отнесены к валентным и деформационным колебаниям молекул гидратной воды и OH групп ионов NHO_4^{2-} .

Для водородных связей, образуемых молекулами гидратной воды, по методу Соколова оценены энергии, а также длины водородных мостиков R_{00} (таблица 1). Аналогичные оценки проведены для H -связей молекул гидратной воды в моноклинных МДФ и МДА германия, олова и свинца.

Установлено, что самые прочные H -связи имеют молекулы воды в МДА тория. В моноклинных солях H -связи упрочняются в одинаковой последовательности для фосфорно- и мышьяковокислых производных:



т. е. обратно пропорционально изменению ионного радиуса Me^{4+} . Группы OH ионов NHO_4^{2-} образуют H -связи, упрочняющиеся в той же последовательности для МДФ и МДА титана, циркония и гафния.

Установлено, что система водородных связей заметно искажает симметрию слоев, молекул воды и ионов NHO_4^{2-} : атомы в слоях «стянуты» в направлении оси x , а симметрия ионов NHO_4^{2-} понижена до C_s , C_1 . В арсенатах слои менее

Таблица 1

Кристаллографические и ИК спектроскопические характеристики МДФ
и МДА титана, циркония, гафния и тория

| Соединение | Синто- ния и простр. группа, N=4 | Параметры элементарной ячейки | | | | | d_{002} Å | $\rho_{\text{теор}}$ г/см ³ | $\rho_{\text{эксп}}$ г/см ³ | ИК спектроскопические характеристики гидратной воды | | | |
|--|--|----------------------------------|---------|---------|---------------|----------------------|----------------|---|---|--|---|-------------------------------|----------------|
| | | a, Å | b, Å | c, Å | β° | V, Å ³ | | | | $\frac{\nu_{\text{ас}} + \nu_{\text{с}}}{2}$, см ⁻¹ | $\Delta\nu_{\text{ОН}}$, см ⁻¹ | $\frac{E}{\text{кДж}}$ св. | R_{002} Å |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Ti(HPO ₄) ₂ · H ₂ O | монокл. P 2 ₁ /c | 8,58 | 5,00 | 15,80 | 109,0 | 640 | 7,40 | 2,66 | 2,70 | 3525 | 182 | 15 | 2,80 |
| Zr(HPO ₄) ₂ · H ₂ O | " | 9,09 | 5,29 | 16,29 | 111,9 | 725 | 7,60 | 2,76 | 2,77 | 3563 | 144 | 12 | 2,81 |
| Hf(HPO ₄) ₂ · H ₂ O | " | 9,09 | 5,26 | 16,11 | 111,7 | 719 | 7,51 | 3,56 | 3,60 | 3560 | 147 | 12 | 2,81 |
| Ti(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O | " | 8,81 | 5,17 | 16,34 | 110,5 | 699 | 7,65 | 3,16 | 3,31 | 3512 | 195 | 16 | 2,79 |
| Zr(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O | " | 9,18 | 5,38 | 16,55 | 111,6 | 761 | 7,71 | 3,36 | 3,41 | 3552 | 155 | 13 | 2,81 |
| Hf(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O | " | 9,20 | 5,40 | 16,47 | 111,5 | 763 | 7,69 | 4,12 | 4,18 | 3551 | 156 | 13 | 2,81 |
| Th(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O | гексаг. | 7,67 | — | 14,12 | — | 719 | 7,06 | 4,90 | 4,96 | 3434 | 273 | 25 | 2,77 |

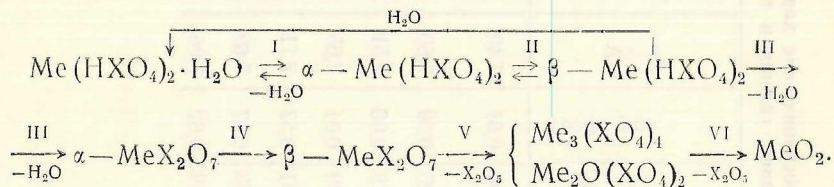
прочны, чем в фосфатах, поэтому искажены сильнее, а молекулы воды больше искажены в плотноупакованных фосфатах.

Показано, что степень ионности связей $Me-O$ изменяется в пределах 57—68%, а преимущественно ковалентные связи $P-O$ и $As-O$ имеют степень ионности связей 22 и 25% соответственно. Оценки проведены по методу Бацанова.

Глава 2

МЕХАНИЗМ ТЕРМОРАСПАДА $Me(НХО_4)_2 \cdot nH_2O$ НА ВОЗДУХЕ

Проведенное нами исследование термораспада МДФ и МДА титана, циркония, гафния и тория в интервале температур 20—1500°C показало, что его можно представить общей схемой, состоящей из шести стадий:



Рассмотрим механизм структурных перестроек в твердых продуктах реакций. При удалении гидратной воды слои сближаются на 0,1—0,2 Å, их искажение уменьшается, атомы кислотных групп, освободившиеся от Н-связей с гидратной водой, образуют новые водородные связи между слоями, разупорядоченные в направлении оси х. Энергии этих Н-связей невелики. Определены параметры элементарных ячеек обезвоженных фаз.

Методом измерения равновесного давления паров воды определены константы равновесия и теплоты реакций дегидратации. С использованием метода наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты А и В в уравнениях зависимости константы равновесия реакций дегидратации от обратной температуры $\lg K_p = A - B/T$. Теплоты этих реакций составляют 68, 69 и 85 кДж/моль для МДФ гафния, циркония и титана и равны 58, 62, 74 и 98 кДж/моль для МДА циркония, гафния, титана и тория соответственно. Теплоты реакций дегидратации растут в той же последовательности фосфорно-

и мышьяковокислых производных, что и энергии связей гидратной воды, определенные из спектроскопических данных.

В дегидратированных продуктах впервые обнаружены полиморфные фазовые переходы первого рода. Они происходят в рамках моноклинной сингонии и заключаются в сближении слоев на 0,2—0,6 Å и сдвиге их относительно друг друга на 1,5—2°. Определены кристаллографические характеристики β -Me(HXO_4)₂. Перестройка объяснена возникновением Н-связей между протонами кислых групп одного слоя и кислородами первой координационной сферы металла соседнего слоя (рис. 1).

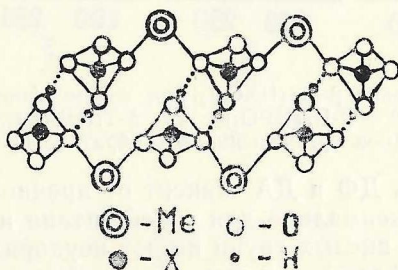


Рис. 1. Схема водородных связей в β -Me(HXO_4)₂

Для кислых ортофосфатов титана, циркония и гафния тепловые эффекты фазовых переходов составляют 5,8, 7,1, 10,8 кДж/моль, для ортоарсенатов титана, циркония и гафния они имеют несколько меньшие величины: 3,3, 3,8 и 4,6 кДж/моль соответственно (термографические измерения).

Наблюдается четкая корреляция между термоустойчивостью высокотемпературных фаз и плотностью упаковки структур: для рыхлых арсенатов циркония и гафния превращения необратимы, для соединений со средней плотностью упаковки структуры (ДА титана, ДФ титана, циркония и гафния) они носят энантиотропный характер. В плотноупакованном арсенате тория подобного перехода не наблюдается.

У обратимых переходов есть области совместного существования α - и β -фаз и наблюдается температурный гистерезис превращений до 60°C (рис. 2). При повторном цикле нагревания и охлаждения температурный гистерезис уменьшается.

Реакции дегидратации и полиморфные переходы имеют топотаксический характер: ионно-ковалентные слои являются

фрагментами, которые наследуются в этих процессах с незначительным изменением прочных внутрислоевых связей, перестройка структуры происходит по линии слабых межслоевых связей. При регидратации β -фаз восстанавливается структура исходных моногидратов.

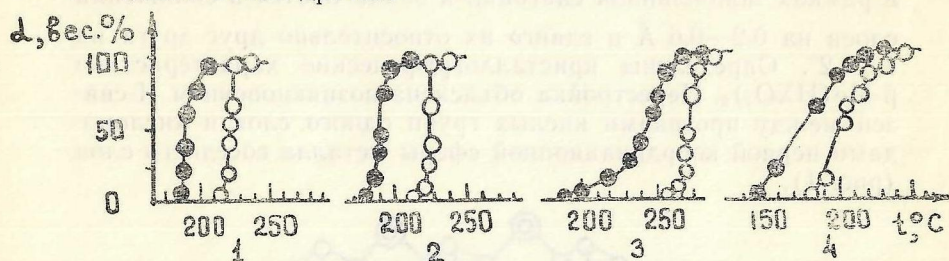


Рис. 2. Содержание β -Me(HPO_4)₂ при полиморфном превращении: 1 — β -Zr(HPO_4)₂, 2 — β -Ni(HPO_4)₂, 3 — β -Ti(HPO_4)₂, 4 — β -Ti(HAsO_4)₂, ○ — прямое превращение, ● — обратное превращение

Устойчивость ДФ и ДА зависит от прочности связей между слоями и максимальна для солей титана и тория. Продукты конденсации кислых групп имеют неупорядоченную структуру с пирофосфатными и пироарсенатными ионами в транс-ориентации, углы $\text{X}-\text{O}-\text{X}$ в данных ионах существенно отличны от 180° . На рис. 3 на примере МДФ циркония изо-

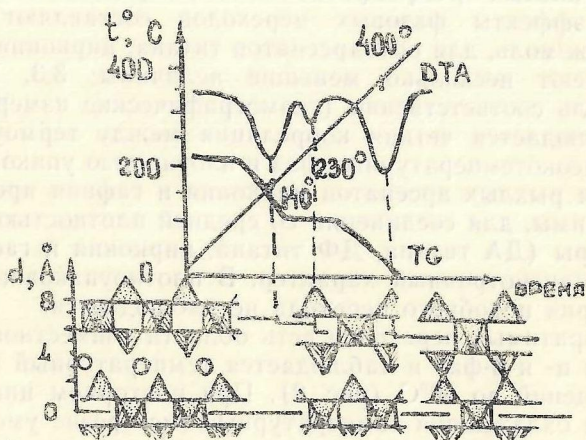


Рис. 3. Схема структурных перестроек при термораспаде $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$

бражены структурные перестройки для первых стадий термораспада.

В результате экзотермической кристаллизации образуются изоморфные кубические пирофосфаты и пироарсенаты. Пироарсенат тория кристаллизуется в орторомбической сингонии, а пироарсенат титана имеет низкосимметричные кристаллы. Для всех β - MeX_2O_7 группы X_2O_7 имеют нецентросимметричное строение.

При дальнейшем термораспаде образуются неизвестные ранее ортоарсенаты титана, циркония и гафния. Установлено, что они обладают искаженной структурой орторомбического дициркония диортофосфата и имеют общую формулу $\text{Me}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$. В продуктах термораспада мы обнаружили также неизвестный ранее ортоарсенат титана $\text{Ti}_3(\text{AsO}_4)_4$.

Дальнейшее повышение температуры разложения ведет к термораспаду данных фаз до двуокисей металлов.

Глава 3

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФАТОВ И АРСЕНАТОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Нами изучена гидролитическая устойчивость МДФ и МДА титана, циркония и гафния в воде в интервале температур 20—300°C ($P=1-88$ атм) при отношении $\text{Me}(\text{HXO}_4)_2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ равном 0,1, 0,2, 0,5 моль/л.

Показано, что исследуемые соединения растворяются incongruently, что обусловлено реакциями гидролиза. Механизм данных реакций определяется выделением в раствор гидролизованной формы металла и фосфатных либо арсенатных ионов. В результате вторичных реакций между ними, в зависимости от температуры, образуются аморфные или кристаллические осадки.

Выделены три температурные области, отличающиеся по интенсивности гидролитического расщепления и по составу образующихся продуктов реакции. Первая включает температуры от 20 до 70°C для МДФ и МДА титана, до 120°C для МДА циркония и гафния, до 300°C для МДФ циркония и гафния. Первая температурная область характеризуется большим временем достижения состояния равновесия (200—300 ч.), выделением в раствор небольшого количества ионов ($[\text{XO}_4^{3-}] \leq 10^{-3}$ г-ион/л, $\text{pH} = 2-6$). Степень гидролиза ис-

ходных соединений не превышает при этом 2% и они могут использоваться для сорбции катионов практически неограниченное время.

Высокая гидролитическая стабильность МДФ циркония и гафния определяет их перспективность для очистки водных теплоносителей энергетических установок от катионных примесей.

Во второй температурной области (80—170°C для солей титана и 120—150°C для арсенатов циркония и гафния) идет активный гидролиз соединений, основными продуктами которого являются аморфные осадки, характеризующиеся отношениями X/Me в пределах 1,0—1,4. Время установления равновесия составляет 20—80 часов, содержание ионов HO_4^{3-} в растворе достигает 10^{-2} г-ион/л, рН понижается до 1,3—1,0. Степень гидролиза исходных кислых солей достигает 2—100%. Вследствие интенсивного гидролитического расщепления они могут использоваться в сорбционных процессах ограниченное время. На основании анализа кинетических данных мы определили для ряда температур временные интервалы относительной стабильности сорбентов.

В третьей температурной области (170—300°C для арсената и фосфата титана, 150—300°C для арсенатов циркония и гафния) концентрация ионов HO_4^{3-} в растворе достигает величины 0,1—1,0 г-ион/л, рН = 1. В данных условиях нами получены неизвестные ранее кристаллические основные фосфаты и арсенаты.

Установлено, что гидролиз МДФ и МДА титана приводит к образованию гидроксоортофосфата и гидроксоортоарсената титана общего состава $Ti(OH)HO_4$. Эти соединения имеют близкое строение. Обнаружено, что при их нагревании конденсация ОН групп происходит при высоких температурах (450—550°C) и приводит к образованию низкосимметричных фаз α - $Ti_2O(HO_4)_2$. Выше 750°C эти фазы переходят в β -модификации. Установлено, что для арсената титана фаза β - $Ti_2O(AsO_4)_2$ идентична с дититаном диортоарсенатом, полученным нами при термораспаде пироарсената титана (гл. 2).

При гидролизе МДА циркония и гафния в третьей температурной области образуются изоструктурные кристаллические соли общего состава $Me(OH)AsO_4$, для которых нами определены параметры орторомбических элементарных ячеек.

Исследование термораспада данных соединений показало, что группы ОН конденсируются при 430—560°C, продукты данных реакций имеют разупорядоченное строение. Выше 740—750°C наблюдается кристаллизация оксоортоарсенатов состава $\text{Me}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$, идентичных с фазами, обнаруженными нами при термораспаде пироарсенатов циркония и гафния (см. гл. 2).

Глава 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и анализ химического состава $\text{Me}(\text{HХО}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ проведен по методикам, известным из литературы.

Рентгенограммы образцов получены на рентгеновских дифрактометрах УРС-50 ИМ и ДРОН-2,0 с использованием излучения $\text{Cu}-\text{K}_\alpha$. Монохроматизация излучения осуществлялась с помощью фокусирующего монохроматора с изогнутым кристаллом. Рентгенографический анализ при температурах до 300°C выполнялся с помощью термоприставки собственного изготовления. Точность термостатирования образцов составляла $\pm 1^\circ\text{C}$. Количественный рентгенофазовый анализ проведен по известным методикам с относительной ошибкой, равной 2%.

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в диапазоне 400—4000 cm^{-1} . Образцы готовились в виде суспензии в вазелиновом масле, либо прессовались в таблетки с прокаленным КВг. Оптические наблюдения проведены на оптическом микроскопе МИМ-8 в диапазоне увеличений 45—900 \times . Термографический анализ образцов проведен на дериватографе системы «Паулик», при скорости нагрева образцов 2,5, 5 или 10°/мин. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Для определения рН растворов использовали рН-метр марки ЛПУ-01. Содержание ионов Me^{4+} и ХО_4^{3-} в растворах определяли фотометрически на приборе ФЭК-М.

Состав фосфатных групп в продуктах термораспада определялся хроматографическим анализом на бумаге.

Плотность порошков измерялась пикнометрически в декане.

Исследование гидролитической устойчивости образцов проводили в интервале температур 20—300°C, при работе в

диапазоне 100—300°C, кварцевые ампулы с запаянными в них образцами (объем ампул 20 см³, коэффициент заполнения — 0,75) помещали в автоклавы.

В Ы В О Д Ы

1. Изучены особенности строения двузамещенных фосфатов и арсенатов титана, циркония, гафния и тория состава $Me(NHO_4)_2H_2O$. В ряду моноклинных солей титана, циркония и гафния обнаружен морфотропный переход к гексагональной сингонии в арсенате тория, который объяснен увеличением координационного числа Me^{4+} с шести (для солей титана, циркония и гафния) до семи за счет присоединения кислорода гидратной воды. Определены параметры элементарных ячеек, отмечена их близость для моноклинных фосфатов и арсенатов. На основании расчета коэффициентов упаковок показано, что структуры фосфатов плотнее структур арсенатов.
2. На основании анализа ИК спектров исследованных соединений сделан вывод, что симметрия ионов NHO_4^{2-} понижается в поле кристаллов до C_1 , C_s . Определены геометрические и энергетические характеристики Н-связей для молекул гидратной воды в МДФ и МДА титана, циркония, гафния и тория в сравнении с изоструктурными моноклинными МДФ и МДА германия, олова и свинца. Установлено, что самые прочные Н-связи образуются в МДФ тория (25 кДж/моль связь), а для моноклинных солей прочность водородных связей изменяется в пределах 12—16 кДж/моль связь и растет с уменьшением ионного радиуса металла. Данные водородные связи понижают симметрию слоев, стягивая их в направлении оси x , а также понижают симметрию молекул воды тем сильнее, чем более плотно упаковано соединение.
3. Установлено, что энергия межслоевых водородных связей растет в той же последовательности фосфорно- и мышьяковокислых производных, что и энергия Н-связей молекул гидратной воды.
4. По методу равновесной упругости паров воды определены значения констант равновесия и тепловые эффекты для реакций удаления гидратной воды. Показано, что тепловые эффекты растут симбатно энергиям Н-связей молекул воды, определенным из спектроскопических данных.

5. Разработана общая схема термораспада МДА и МДФ титана, циркония, гафния и тория на воздухе в интервале температур 20—1500°C, состоящая из шести стадий. Для всех стадий термораспада изучен механизм структурных перестроек в твердых продуктах реакций.
6. Установлено, что при удалении гидратной воды уменьшается стягивание слоев в направлении оси x , и между слоями образуются водородные связи, разупорядоченные в том же направлении.
7. Впервые в дегидратированных фосфатах и арсенатах обнаружены полиморфные фазовые переходы первого рода с энтальпиями 3,3—10,8 кДж/моль, которые происходят в рамках моноклинной сингонии и заключаются в сближении слоев на 0,2—0,6 Å и их сдвиге в сторону увеличения угла β на 1,5—2°. Перестройка объяснена возникновением Н-связей между протонами кислых групп одного слоя и кислородами первой координационной сферы металла соседнего слоя. Отмечено, что для солей с малым коэффициентом упаковки (к. у.) переход необратим, в соединениях со средним к. у. он имеет энантиотропный характер, а при максимальном к. у. перехода не наблюдается. Показано, что реакции дегидратации и фазовые переходы имеют топотаксический характер.
8. Показано, что термоустойчивость двузамещенных фосфатов и арсенатов по отношению к реакциям конденсации кислых групп растет с увеличением прочности связей между слоями; продукты конденсации α - MeX_2O_7 имеют неупорядоченную структуру с пирофосфатными и пироарсенатными ионами в трансориентации с углами X—O—X , отличающимися от 180°.
9. α - MeX_2O_7 кристаллизуются с образованием кубических β - MeX_2O_7 , при этом углы X—O—X в нецентросимметричных ионах $\text{X}_2\text{O}_7^{4-}$ возрастают; стерические факторы являются причиной образования низкосимметричных арсенатов титана и тория.
10. Показано, что нагревание пирофосфатов и пироарсенатов приводит к диссоциации ионов $\text{X}_2\text{O}_7^{4-}$ и к реберной конденсации полиэдров металла с образованием цепей из пентагональных бипирамид MeO_7 . В результате данных реакций образуются оксоортоарсенаты состава $\text{Me}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$.

11. Изучена термоустойчивость МДФ и МДА титана, циркония и гафния в контакте с водой в интервале температур 20—300°C и давлений 1—88 атм. Установлено, что порогом гидролитической устойчивости МДФ и МДА титана являются температуры 70—80°C, МДА циркония и гафния — 120°C, МДФ циркония и гафния — 300°C.
12. Отмечено, что механизм гидролиза данных соединений обусловлен образованием гидролизованных форм металла и фосфатных или арсенатных ионов, вторичные реакции между которыми приводят к образованию аморфных осадков, которые кристаллизуются при температурах выше 150—170°C с образованием неизвестных ранее гидрооксоортофосфата титана и гидрооксоортоарсенатов титана, циркония и гафния.

*Материалы диссертации опубликованы в следующих
статьях и тезисах докладов:*

1. Черноруков Н. Г., Жук М. И., Москвичев Е. П. Термическая устойчивость двузамещенного фосфата титана моногидрата. — Труды по химии и химической технологии, г. Горький, 1974, вып. 3, с. 9—10.
2. Черноруков Н. Г., Коршунов И. А., Жук М. И. Термическая устойчивость кристаллических фосфатов циркония и гафния. — Там же, с. 7—8.
3. Черноруков Н. Г., Москвичев Е. П., Жук М. И. Кристаллографические характеристики фосфатов и арсенатов четырехвалентных элементов. — Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 5, с. 1084—1085.
4. Черноруков Н. Г., Коршунов И. А., Жук М. И., Шуклина Н. П. Изучение продуктов термораспада двузамещенного арсената циркония моногидрата. — ЖНХ, 1974, т. 19, вып. 8, с. 2078—2080.
5. Черноруков Н. Г., Жук М. И. Изучение продуктов термораспада двузамещенного арсената титана моногидрата. — ЖНХ, 1975, т. 20, вып. 9, с. 2551—2553.
6. Черноруков Н. Г., Коршунов И. А., Жук М. И. Изучение продуктов термораспада моногидрата двузамещенного арсената гафния. — Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1975, т. 18, вып. 9, с. 1354—1356.

7. Черноруков Н. Г., Коршунов И. А., Жук М. И. О полиморфных переходах в кислых фосфатах титана, циркония и гафния. — ЖНХ, 1977, т. 22, вып. 8, с. 2065—2069.
8. Черноруков Н. Г., Жук М. И. Теплоты дегидратации кислых кристаллических фосфатов и арсенатов титана, циркония и гафния. — ЖФХ, 1977, т. 51, № 8, с. 2095—2096.
9. Жук М. И., Коршунов И. А., Черноруков Н. Г. ИК-спектроскопическое исследование двузамещенных арсенатов титана, циркония, гафния и тория. — Физико-химические методы анализа (г. Горький), 1977, вып. 2, с. 45—47.
10. Жук М. И., Черноруков Н. Г., Коршунов И. А. ИК-спектроскопическое исследование фосфатов титана, циркония и гафния. — Физико-химические методы анализа (г. Горький), 1978, вып. 3, с. 76—80.
11. Коршунов И. А., Черноруков Н. Г., Прокофьева Т. И., Жук М. И., Москвичев Е. П. Применение кислых фосфатов титана, циркония для разделения нептуния и плутония в различных валентных состояниях. — В кн.: II Менделеевский съезд. Тезисы докладов. Алма-Ата, 1975, с. 44.
12. Черноруков Н. Г., Коршунов И. А., Жук М. И., Москвичев Е. П. Изучение состава продуктов термораспада кислых фосфатов и арсенатов четырехвалентных элементов. — В кн.: V Всесоюзное совещание по физико-химическим методам анализа неорганических соединений и материалов. Тезисы докладов. М., 1976, с. 28.
13. Жук М. И., Черноруков Н. Г. О роли водородных связей в изоструктурных кристаллогидратах на основе фосфатов и арсенатов четырехвалентных металлов. — В кн.: Всесоюзный симпозиум по водородной связи. Тезисы докладов, Харьков, 1977, с. 75.
14. Черноруков Н. Г., Жук М. И., Коршунов И. А. Механизм термораспада ионитов на основе фосфатов и арсенатов титана, циркония и гафния на воздухе и в гидротермальных условиях. — В кн.: Всесоюзная конференция по ионному обмену. Тезисы докладов. М., 1979, с. 94.

ЖУРНАЛ ПРД

Подписано в печать 10.01.80. МЦ 09601. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага газетная. Гарнитура литературная. Печать высокая.
Объем 1,25 п. л. Тираж 100 экз. Заказ 2048. Бесплатно

Горьковская городская типография областного управления издательств,
полиграфии и книжной торговли, у.-1, ул. Свердлова, 37.