

54
A-90

СКОМ.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

И.Г. АТАНОВ

СУЛЬФАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель -
кандидат химических наук

Л.М. ЗАЙЦЕВ

МОСКВА - 1966

73

54
90

СК

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты будет опубликовано в газете "Вечерняя Москва" за 10 дней.

Защита предполагается в феврале

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата 31 декабря

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук

М.А. ГЛУШКОВА
М. Глушкова

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

Металлический цирконий и его соединения находят широкое применение в различных областях промышленности. Наиболее часто используются сульфаты циркония в технологии разделения циркония и гафния, как промежуточные продукты в производстве металлического циркония, в кожевенной промышленности, в качестве дубителей и т.д.

Известные сульфаты циркония можно разбить на две группы:

1. Соединения гидролизованного циркония, содержащие, наряду с сульфато-группой кислород и гидроксо-группы в качестве лигандов и имеющие отношение $SO_4: Zr = 0,4-2,0$.

2. Соединения негидролизованного циркония с отношением $SO_4: Zr = 3, 3,5, 4$ и $5,5$, в которых такие лиганды, как кислород и гидроксо-группы отсутствуют.

Многочисленные исследования по сульфатным соединениям циркония далеко не всегда дают полное представление о составе, строении и свойствах большинства из них. Обращает на себя внимание плохая воспроизводимость экспериментов по синтезу соединений и разнообразие способов написания их формул: состав одних представлен в виде формул валового состава или простых солей, других — в форме, принятой для изображения комплексных соединений, причем обычно нигде не указывается правильность выбранного автором способа изображения формулы. Почти все гидролизованные сульфатные соединения включают в свой состав цирконий-ион, хотя анализ на цирконильный кислород и гидроксил как правило не проводился, и эти компоненты включались в формулу только из расчета электронейтральности молекулы.

Большинство гидролизованных сульфатных соединений циркония являются полимерными и с точки зрения ряда авторов имеют цепочечное строение. Отдельные звенья таких цепей связываются кислородными или сульфатными мостиками. С точки зрения других исследователей допустимо циклическое строение полимеров, а именно: тетрамеров с различными лигандами и кислородом в роли связующих мостиков. Однако все эти вопросы еще требуют экспериментальных доказательств.

Явно недостаточна степень изученности и сульфатных соединений негидролизованного циркония. Описаны соединения с довольно разнообразными соотношениями сульфато-группы к цирконии: 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,5, но порой имеется только один представитель той или иной группы, и нет достаточных доказательств его индивидуальности или точных указаний на условия синтеза.

С такими лигандами, как оксалат или карбонат-ионами, цирконий способен образовывать генетические ряды комплексов с постепенным увеличением числа лигандов, непосредственно связанных с цирконием. Следовательно, можно предположить и для комплексных сульфатов существование генетического ряда, в котором сульфатоцирконеаты также закономерно располагались бы по степени насыщения внутренней сферы сульфато-группами. Например, если для циркония известны соединения с отношением $SO_4 : Zr$ равным 4 и 5,5, то должны, видимо, существовать и соединения с отношением сульфато-группы к цирконии, равным 4,5 и 5, а также и с большим, вплоть до октасульфатоцирконеатов, если исходить из предположения о монобидентатности сульфато-групп и относительного постоянства коорди-

национного числа циркония, которое для большинства соединений с кислородосодержащими лигандами равно восьми.

Координационное число циркония в описанных сульфатных соединениях авторами не обсуждается вообще, а если и рассматривается, то при этом исходят из координационных чисел пять, шесть и семь, полагая при этом, что координационное число восемь цирконий может проявлять крайне редко и только при весьма благоприятных стерических факторах.

Еще больше укрепились бы доказательства, характеризующие высокие способности циркония к реакциям комплексообразования, если бы внутренняя сфера комплексных его соединений содержала бы наряду с сульфато-группами также и другие кислотные остатки, т.е. если бы удалось выделить в индивидуальном состоянии смешанные ацидокомплексы. Сведения о подобных соединениях в литературе отсутствуют. Упущение такого вопроса не дает возможности правильно судить об относительной прочности связи циркония и сульфато-группы сравнительно с прочностью связи циркония и оксалато- или карбонато-группами. А между тем, эти вопросы не являются отвлеченными, а имеют непосредственное отношение к технологии циркония, т.к. многие технологические операции идут в "смешанных" циркониевых растворах. Поэтому возникает необходимость в воспроизведении некоторых известных прежде соединений циркония и более углубленном их исследовании; в синтезе и исследовании новых, а также соедине-

ний, внутренняя сфера которых включала бы кроме сульфатогруппы и другие лиганды. Далее, все известные сульфатные соединения циркония в целом никогда не рассматривались авторами с точки зрения координационной теории, а последнее должно не только укрепить взгляды на состав и свойства многих соединений циркония, но, и, главное, систематизировать обширный класс сульфатных его соединений.

Работа состоит из шести глав и выводов.

Экспериментальная часть изложена в II, III, IV и V главах.

VI глава посвящена обсуждению результатов.

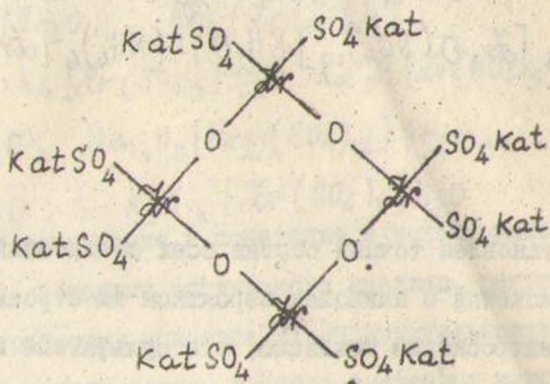
Во второй главе описываются использованные в работе реактивы и методы анализа.

Далее излагаются синтез и исследование сульфатных соединений гидролизованного циркония с отношением $SO_4 : Zr \leq 2,5$.

Изучен термический распад тетрагидрата дисульфата циркония: три молекулы воды он теряет при $155-180^\circ$, четвертую - при $290-315^\circ$. Безводный $Zr(SO_4)_2$ разлагается с выделением двух молекул серного ангидрида и образованием ZrO_2 при $730-770^\circ$.

Моногидрат $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ представляет собой кислоту $[ZrO(HSO_4)_2]$, т.к. в определенных условиях способен обменивать протоны на катион. Так, при обработке моногидрата дисульфата циркония раствором иодистого аммония в абсолютированном спирте удалось получить соль, содержащую от 1,4 до 1,7 экв. NH_4^+ на атом циркония. Безводное вещество $Zr(SO_4)_2$ является дисульфатом циркония, а не пиросульфатом цирконила - $ZrO_2S_2O_7$. В водном растворе дисульфат циркония - кислота $[ZrO(HSO_4)_2]$.

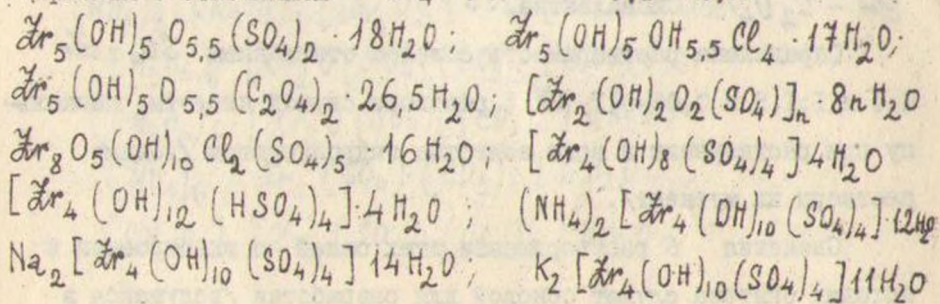
способная к образованию солей общей формулы $M_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$.
 Нами синтезированы соли $Na_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ и
 $K_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$. В ИК-спектрах поглощения солей и
 кислоты отсутствуют полосы, характерные для группировки $Zr=O$
 и лежащие в области $850-1000 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, кислород в
 них является мостиком между соседними атомами циркония и на-
 более вероятно - в циклическом тетрамере. Тогда кислота и ее
 соли имеют строение

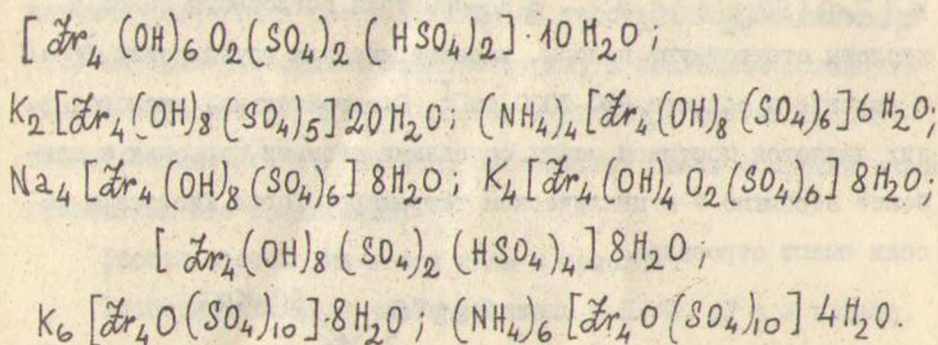


где Kat - H^+, Na^+, K^+, NH_4^+ .

Синтезированы комплексные соединения гидролизованного

циркония с отношением $SO_4 : Zr = 0,4 - 2,5$:





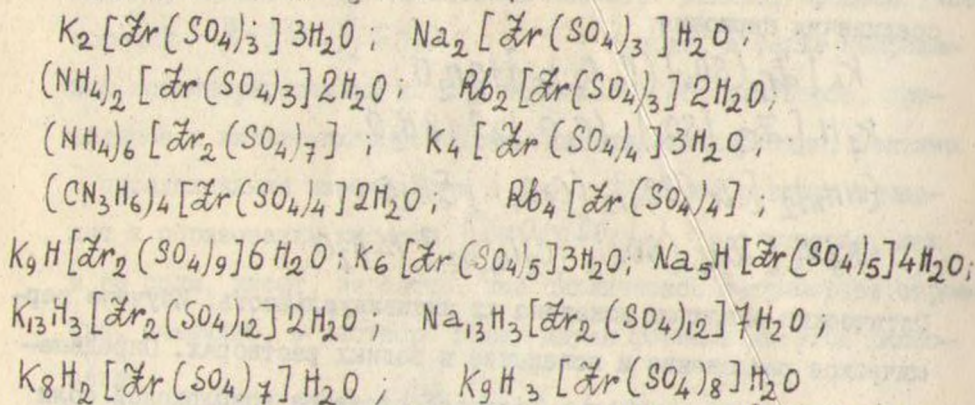
Установлен точный состав всех соединений и высказано предположение о наиболее вероятном их строении. Методом ИК-спектроскопии показано, что сульфатные соединения гидролизованного циркония не содержат цирконильной группы $\text{Zr} = \text{O}$ а в соединениях $\text{Zr}_5(\text{OH})_5\text{O}_{5.5}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zr}_5(\text{OH})_5\text{O}_{5.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ связь $\text{Zr} - \text{SO}_4$ и $\text{Zr} - \text{C}_2\text{O}_4$ ковалентна.

Определена растворимость солей с отношением $\text{SO}_4 : \text{Zr}$ I:I и I:I,5 в 0,05-0,1 $\sqrt{\text{V}}$ растворе серной кислоты, поскольку при растворении в воде вещества гидролизуются /водные растворы их мутнеют/.

Сведения о растворимости этих солей, о их строении и методах синтеза служат основой для разработки /ведущейся в настоящее время/ технологической схемы получения некоторых

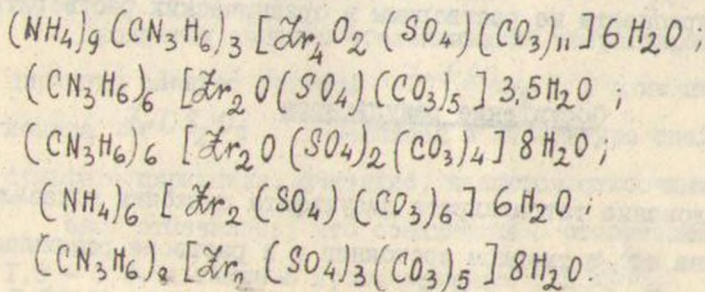
из них с целью использования в качестве дубящих веществ для кожевенной промышленности.

Рассмотрены синтез и свойства комплексных сульфатных соединений негидролизованного циркония. Получены следующие комплексные соли с отношением $SO_4 : Zr = 3 - 8$:



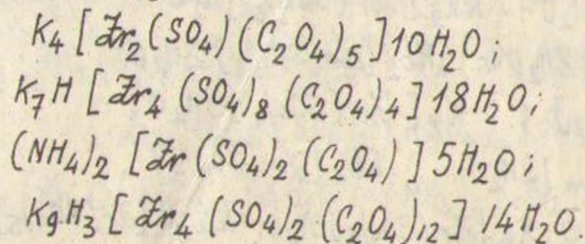
Изучено термическое разложение и поведение в водных растворах всех соединений. Методами оптического анализа, рентгенофазового и ИК-спектроскопии доказана их индивидуальность.

И, наконец, приведены методы синтеза смешанных карбонатооксалато-, фторсульфатоцирконеатов. Получены следующие комплексные карбонато-сульфатные соединения циркония:

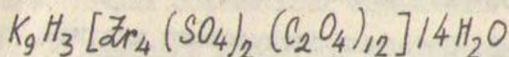


Методом оптического анализа доказана индивидуальность соединений. Определена их электропроводность, pH водного раствора. Изучено термическое поведение.

Синтезированы следующие комплексные оксалатосульфатные соединения циркония:



Оптическим анализом доказана их индивидуальность. Изучено термическое разложение и поведение в водных растворах. Определена электропроводность и pH водного раствора комплексной соли



Синтезировано фторсульфатное комплексное соединение циркония $KH [Zr_4(SO_4)_8F_8] 12H_2O$. Изучено термическое разложение и поведение его в водном растворе.

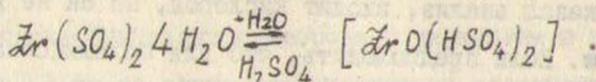
Все синтезированные комплексные сульфатоцирконеаты и сульфатоацидоцирконеаты не растворимы в органических растворителях.

Обсуждение результатов

Исследование тетрагидрата дисульфата циркония показало, что свойства его в твердом состоянии и в растворе различны.

Твердый $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ является солью и

представляет собой, согласно структурным данным бесконечные цепи, в которых атомы циркония соединены двумя сульфато-группами. Поэтому, изображение его в виде кислоты $H_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ является неправильным. Водный раствор дисульфата циркония, однако, обладает уже свойствами кислоты. Видимо, процесс растворения $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в воде, а также нагревание концентрированных по серной кислоте его растворов, приводящее к выделению моногидрата дисульфата циркония, связано с определенными изменениями в его структуре, которые приводят к образованию кислоты $[ZrO(HSO_4)_2]$, которая, как и ее соли, имеет, вероятно, уже циклическое тетрамерное строение. Очевидно, в растворе между двумя формами имеется равновесие



Добавление серной кислоты приводит к выделению дисульфата циркония, а разбавление - различных продуктов, образующихся в результате взаимодействия дисульфата циркония и кислоты с водой. Избыток катиона /например, K / сдвигает это равновесие в сторону образования солей $K_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$.

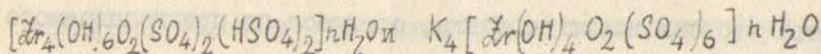
Продуктом полного обезвоживания тетрагидрата дисульфата циркония следует считать $Zr(SO_4)_2$, а не пиросульфат циркониила $ZrOS_2O_7$. Имеющиеся в литературе сведения о пиросульфате циркониила, очевидно, являются ошибочными.

Нами отмечалось, что соединения с отношениями $SO_4 : Zr = 1,5 - 0,5$, а также с промежуточными $1,5 > SO_4 : Zr > 1$ и

$I > SO_4 : Zr > 0,5$, представлены авторами, в основном, в виде формул валового состава с обязательным наличием в них иона цирконила. Синтез и полный анализ всех этих соединений позволили точно установить их аналитический состав. Так, для веществ с отношением $SO_4 : Zr = 1,5$ характерно наличие только оловых OH^- - групп. Соединения с отношением $SO_4 : Zr = 1$, кроме оловых, включают и гидроксогруппы. Иногда, в зависимости от условий синтеза, часть гидроксогрупп может замещаться, например, на ионы хлора, как в соединении $Zr_8 O_5 (OH)_{10} Cl_2 (SO_4)_5 \cdot 16 H_2 O$. Характерно для всех этих соединений отсутствие иона-цирконила. В состав многих соединений, как показал анализ, входит кислород, но он не является цирконильным. Если предположить, что для большинства соединений гидролизованного циркония вероятно циклическое тетрамерное строение, то кислород, входящий в их состав, может связывать два атома циркония в кислородно-циркониевом цикле, как в $Na_2 [ZrO(SO_4)_2] 3 H_2 O$; в изолированном мостике, как в соли $K_4 [Zr_4 (OH)_5 O_2 (SO_4)_6] 8 H_2 O$; в кислородно-циркониевой цепочке, как в соединении $[Zr_2 (OH)_2 O_2 (SO_4)]_n \cdot 8 n H_2 O$. Кислород может являться также мостиком между циклами, как в соли $K_6 [Zr_4 O (SO_4)_{10}] 4 H_2 O$. В полученных нами соединениях $Zr_5 (OH)_5 O_{5,5} (SO_4)_2 \cdot 18 H_2 O$ и $Zr_5 (OH)_5 O_{5,5} (C_2 O_4)_2 \cdot 26,5 H_2 O$ методом ИК-спектроскопии не обнаружено полос поглощения, характерных для группы $Zr = O$, но имеются полосы, свидетельствующие, что связь $Zr - SO_4$ ($Zr - C_2 O_4$) достаточно ковалентна. Поэтому, легкость замещения в веществе сульфато-

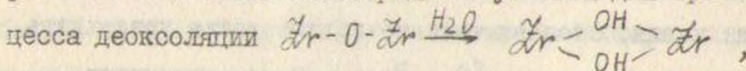
групп на хлор или оксалато-группы объясняется, по-видимому, не ионностью связи $Zr - SO_4$, а прочностью ядра соединения, не разрушающегося в жестких условиях опыта.

Результаты определения кислорода в соединении с отношением $SO_4 : Zr = 0,5:1$ показали, что имеющаяся в нем пепочка не титруется $0,1 N HCl$ /обратное титрование/ в присутствии фтористого калия-вместо $Zr : OH = 1:1$ за 10-15 мин оттитровывалось 1:1,1-1,2, т.е. больше на 10-15%. Налогичная картина наблюдается и для веществ



Для всех этих соединений кислород оттитровывается только $2 N H_2SO_4$ в присутствии фтористого калия. Это указывает на одинаковую прочность связи кислорода с цирконием в упомянутых веществах. В то же время для оксалатных соединений циркония, содержащих мостик $Zr - O - Zr$, OH^- -группы, если они имеются в соединении, всегда определяются без завышения.

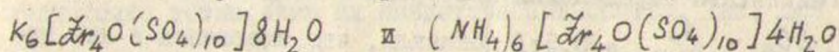
Можно полагать, что в случае сульфатных соединений в растворе создаются более благоприятные условия для протекания процесса деоксоляции



чем в случае оксалатных соединений - растворы сульфатных соединений циркония, как правило, более кислые, чем растворы оксалатных соединений. Последнее свидетельствует о меньшей устойчивости сульфатных комплексов по сравнению с оксалатными, т.е. о меньшей прочности связи сульфата с цирконием, вопреки мнению некоторых авторов, утверждающих, что прочность связи с цирконием оксалата и сульфата примерно одинакова, а прочность

связи сульфата с цирконием близка к прочности связи $Zr - F$.

* Сульфатные соединения циркония могут включать кислород в качестве лиганда вплоть до отношения $SO_4 : Zr = 2,5$, о чем свидетельствуют синтезированные нами соли



Синтез ряда солей щелочных металлов общей формулы

$M_2[Zr(SO_4)_3]_n \cdot nH_2O$, а также предварительные результаты рентгеноструктурного исследования калийного и рубидиевого производных позволяют приписать им состав $[Zr(SO_4)_3]^{2-}$ и считать, что они имеют строение, отличное от предполагаемого некоторыми исследователями, а именно: не являются производными пиросульфатокислоты $ZrOHS_2O_7 \cdot HSO_4$ и представляют собой слои или цепи, в которых часть сульфато-групп мостиковые.

Использованные нами методики получения соединений с отношением $SO_4 : Zr = 4,5 - 8$ приводят, как правило, к образованию кислых солей, но это, вероятно, не исключает и получение их в виде нейтральных, как например, пентасульфатоцирконеат калия. Эксперименты позволяют также утверждать, что соединения с отношением $SO_4 : Zr > 8$ не существуют.

Все полученные сульфатоцирконеаты, за исключением три- и тетрасульфатоцирконеатов калия, хорошо растворимы в воде. Однако водные растворы их неустойчивы: попытки измерения молярной электропроводности приводили к получению слишком больших величин \int^m . Устойчивость водных растворов повышается с увеличением числа сульфато-групп во внутренней сфере этих соединений. И при высоком содержании сульфато-групп их

водные растворы остаются прозрачными даже при нагревании.

Исследования термического разложения сульфатоцирконеатов показывают, что соединения с отношением $SO_4 : Zr = 2,5; 3; 6; 7$ отщепляют воду при более высокой температуре, чем остальные. Возможно, что в перечисленных соединениях часть воды может входить во внутреннюю сферу, в то время как в остальных вода - внешнесферная.

Разложение аммонийных и гуанидиновых производных идет до образования двуокиси циркония. Распад остальных солей сопровождается образованием пиросульфата соответствующего щелочного металла. В результате реакции разложения дисульфата циркония /700-750°/ освобождающиеся молекулы серного ангидрида, вероятно, взаимодействуют с сульфатом щелочного металла. Образовавшийся пиросульфат медленно разлагается с выделением SO_3 при температуре $> 800^\circ$.

Существование соединений с отношением сульфато-группы к цирконию, большим 4 - несомненно. Между тем, для оксалатоцирконеатов в твердом виде не получено веществ, содержащих больше пяти оксалато-групп во внутренней сфере, а для карбонатоцирконеатов - четырех. Здесь обращает на себя внимание тот факт, что прочность связи цирконий-лиганд падает в ряду

$CO_3 > C_2O_4 > SO_4$. Вероятно, это обстоятельство можно связать с более ионным характером связи цирконий-сульфато-группа и меньшей склонностью последней к замыканию циклов.

Эксперименты по синтезу сульфатоцирконеатов позволяют считать, что все они являются комплексными соединениями. На их комплексный характер указывает наличие нескольких производных одного и того же комплексного аниона, а также реакции внутрисферного замещения - получение смешанных соединений

циркония, внутренняя сфера которых содержит различные ацидо-лиганды. Все сульфатоцирконеаты можно объединить в генетически связанный ряд, в котором каждый последующий член ряда может быть получен из предыдущего и предыдущий — из последующего. Первую часть ряда до комплекса $M_6 [Zr_4O(SO_4)_{10}]_n H_2O$ представляют смешанные аквоксогидроксосульфатные соединения циркония с отношением $SO_4 : Zr = 0,4 - 2 - 2,5$. Вторую часть ряда составляют аквосульфатные комплексы циркония. Сюда относятся соединения с отношением $SO_4 : Zr = 3 - 8$. Некоторые члены ряда сульфатов циркония представлены сравнительно большим числом производных, другие — одним — двумя, а отдельные — пока не получены. Это обстоятельство, видимо, можно объяснить хорошей растворимостью ряда соединений, либо отсутствием благоприятных для кристаллизации соединения условий.

Координационное число циркония в аквосульфатных соединениях, очевидно, равно восьми. Оно достигается за счет моно- и бидентатности сульфато-групп, а также воды, которая может входить во внутреннюю сферу в качестве нейтрального лиганда. В аквоксогидроксосульфатных комплексах, содержащих кислород в качестве лиганда, координационное число циркония может быть и меньшим за счет вероятности образования кратных связей кислорода с цирконием /как, например, в одной из модификаций ZrO_2 или в цирконатах щелочных и щелочноземельных металлов/.

Очевидно также, что каждый член ряда комплексных сульфатных соединений может, в свою очередь, являться родоначальником ряда смешанных соединений. Синтезированные нами смешанные ацидосульфатные комплексы относятся к типам, в которых

отношение $Lig: Zr = 3; 3,5$ и 4 , где $Lig = F, CO_3, C_2O_4$. Но это не значит, что не могут существовать другие типы смешанных ацидосульфатоцирконеатов. Очевидно, каждый член ряда сульфатов входит в ряд смешанных ацидосульфатных соединений в качестве начального члена. Так, например, переход от трисульфатоцирконеатов к триоксалатоцирконеатам осуществляется через оксалатосульфатоцирконеаты, т.е. путем постепенной замены во внутренней сфере трисульфатоцирконеата сульфато-групп на оксалато-группы. То же самое можно сказать и о карбонатосульфатных и фторсульфатных соединениях циркония. Малое число полученных членов некоторых рядов связано с трудностями синтеза смешанных ацидосульфатных соединений, которые заключаются, во-первых, в различной прочности связи указанных лигандов с цирконием. При сравнительно близкой прочности связи лигандов с цирконием / C_2O_4 и SO_4 / синтез смешанных комплексов проходит легче, чем в случае большей разницы в прочности связи лигандов с цирконием / F и SO_4 /. Во-вторых, возможность получения смешанного ацидосульфатного соединения связана с его растворимостью, что требует подбора условий синтеза, а также внешнесферного катиона для выделения соединения в твердом виде. В-третьих, на синтез влияют в значительной степени малые колебания концентраций исходных компонентов, температуры проведения опыта и других факторов.

Свойства смешанных ацидосульфатных соединений циркония в значительной степени определяются природой лигандов, входящих во внутреннюю сферу комплекса. В одних случаях преобладает

свойство лиганда, образующего более прочную связь с цирконием, например, устойчивость внутренней сферы в карбонато-сульфатных соединениях и в $M_6 [Zr_2 (SO_4) (C_2O_4)_6] n H_2O$, в других — свойство лиганда, менее прочно связанного с цирконием, как в триоксалатосульфатоцирконеатах, обладающих неустойчивой внутренней сферой, характерной для трисульфатоцирконеатов. Эксперименты показали также, что свойства, например, растворимость, поведение при нагревании изменяются постепенно в ряду оксалатосульфатоцирконеатов по мере замещения сульфато-групп оксалато-группами. Это указывает на возможность получения соединений не только заданного состава, но и с заданными свойствами. Наконец, изучение синтезированных смешанных ацидосульфатоцирконеатов позволило с большей уверенностью расположить лиганды в ряд по принципу их вытеснительной способности: $F^- > CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$.

Из этого ряда следует, что каждый левостоящий член ряда способен в определенных условиях вытеснить все последующие. Знание вытеснительной способности лигандов облегчает поиск путей синтеза новых смешанных соединений циркония.

Выводы

I. Изучение тетрагидрата дисульфата циркония позволяет заключить, что свойства его в твердом состоянии отличны от свойств его водных растворов. Тетрагидрат дисульфата циркония в кристаллическом состоянии — соль и, согласно рентгенострук-

турным данным, представляет собой бесконечные цепи, в которых атомы циркония связаны между собой двумя мостиковыми сульфато-группами. Водный его раствор, а также моногидрат дисульфата циркония способны образовывать соли $M_2 [ZrO(SO_4)_2]_n \cdot nH_2O$ и, следовательно, является кислотой $[ZrO(HSO_4)_2]$. Кислота и ее соли имеют отличное от твердого тетрагидрата дисульфата циркония строение и, вероятно, представляют собой циклические тетрамеры с кислородными мостиками между атомами циркония.

Обезвоженный тетрагидрат дисульфата циркония является дисульфатом циркония, но не пиросульфатом циркониила.

2. Исследование известного из литературы обширного класса сульфатов с отношением $SO_4 : Zr$ равным 0,4 - 2,5 позволило объединить все эти соединения в единый ряд смешанных аквооксигидрососульфатных комплексов, не содержащих цирконийного кислорода. В их состав входят сульфато- или бисульфато-группы, которые могут являться монодентатными, бидентатными циклическими и мостиковыми; OH^- -группы /в основном - оловые/ и кислород. Состав и свойства соединений не противоречат изображению их строения в виде циклических полимеров, вероятнее всего, тетрамеров с оловыми и кислородными мостиками между атомами циркония или между отдельными циклами. Однако некоторые из них, например, соединение с отношением $SO_4 : Zr = 0,5$ возможно, представляют собой циркониево-кислородные цепочки, сшитые сульфато-группами.

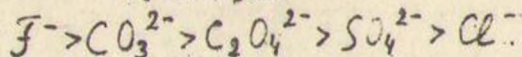
3. Синтезированы сульфатные соединения циркония с разными внешнесферными катионами и отношением $SO_4 : Zr$, равным от трех до восьми, которые можно представить в виде единого генетического ряда комплексных аквосульфатоцирконеатов. Сульфато-группы, входящие во внутреннюю сферу, связаны с цирконием ковалентно. Октасульфатоцирконеат имеет, вероятно, островную структуру, и сульфато-группы в нем — все монодентатны. Во всех остальных аквосульфатоцирконеатах сульфато-группы могут быть монодентатными, бидентатными, циклическими и мостиковыми и соединения имеют, вероятно, слоистое или цепочечное строение. Координационное число циркония по кислороду в этих соединениях, очевидно, равно восьми.

4. Впервые синтезированы и изучены свойства некоторых смешанных карбонатосульфатных, оксалатосульфатных и фторсульфатных соединений циркония. Каждый из этих типов соединений является представителем ряда смешанных комплексов, начальным членом которого может быть соответствующий тип аквосульфатоцирконеата.

Свойства смешанных ацидосульфатных соединений определяются, в основном, природой и отношением, входящих во внутреннюю сферу, лигандов. Так, карбонатацирконеаты устойчивы в аммиачных средах, сульфатоцирконеаты распадаются в водных растворах. Введение в сульфатоцирконеаты карбонато-групп упрочняет внутреннюю сферу карбонатосульфатоцирконеатов настолько, что они становятся устойчивыми в растворах даже при высоких значениях pH.

5. Исследование сульфатоцирконеатов и смешанных ацидосульфатных комплексов циркония позволило расположить лиганды в зависимости от степени прочности образуемой ими связи с цирко-

нием, т.е. по их тенденции к комплексобразованию в условиях синтеза в следующий ряд:



Указанный ряд не может, вероятно, быть охарактеризован строго количественно, но являясь качественным, позволит подойти к правильному выбору пути синтеза комплексных кислотосоединений циркония.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. И.Г. Атанов, Л.М. Зайцев. М. неорган. химии, 10, 2216 /1965/
2. Г.С. Бочкарев, И.Г. Атанов, Л.М. Зайцев. М. неорган. химии 11, 1798 /1966/.
3. Л.М. Зайцев, И.Г. Атанов, Е.К. Сайронов и др. "Кожевенная промышленность". Информ. 2/887, серия IX, ЦИТИ, Мин. легк. пром., 1966, стр. 58.
4. И.Г. Атанов, Л.М. Зайцев. М. неорган. химии, в печати, 12, 363, /1967/.
5. И.Г. Атанов, Л.М. Зайцев, М. неорган. химии, /в печати/.
6. В.И. Сокол, И.Г. Атанов, Л.М. Зайцев. М. неорган. химии /в печати/.

Т-16640, подп. в печ. 22/ХП-66г.

Зек. 1611, тир. 200, объем 2,5 п.л. Лит. ЦПМ ГТП