

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O^*$

Оксихлориды циркония известны довольно давно, однако проблема природы этих соединений остается пока одной из труднейших в области неорганической химии оксигалогенидов.

В системе $ZrO_2-HCl-H_2O$ образуется раствор, содержащий большое число различного типа ионов, включающих в разном отношении OH^- и H_2O , Cl^- , $ZrOON^+$, ZrO^{2+} , $ZrCl_2OH^+$ и полимеры. При выпаривании раствора до суха или при насыщении раствора, содержащего $HCl-Zr^{4+}-H_2O$, соляной кислотой, а также при действии органических осадителей образуется наиболее известный оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Нагревание указанного октаоксихлорида не приводит к простому отщеплению воды, а сопровождается сжатием решетки по оси С и его гидролизом, с выделением соляной кислоты.

По всей вероятности, низшая гидратная форма оксихлоридов циркония или, иными словами, такая форма, из которой уже нельзя выделить воду, не избегая гидролиза, — близка по составу к $ZrOCl_2 \cdot 3,5 H_2O$. Однако в этом отношении в литературе нет единого мнения и возможно, что здесь образуется гидрат переменного состава, близкий, однако, к приведенному выше.

В связи с этим нами было выполнено изучение термического разложения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с целью определения стадийности процесса дегидратации и его термохимических характеристик.

Для работы использовался готовый препарат (ГОСТ 21907-76), дважды перекристаллизованный из спирта. Результаты химического анализа показали, что препарат отвечает форме $ZrOCl_2$.

Основной методикой изучения дегидратации кристаллогидрата $ZrOCl_2 \cdot x H_2O$ являлся тензиметрический метод. Данный метод позволил установить стадийность процесса дегидратации в статических равновесных условиях, исключив влияние различных переменных факторов на протекание процесса.

Результаты тензиметрического исследования позволили установить, что первые три-четыре молекулы воды отщепляются от октагидрата циркония весьма легко. При некоторых обстоятельствах оксихлорид циркония может даже выветриваться, так величины упругости пара имеют порядок 4-7 мм рт. ст. (при $0^\circ C$). Очевидно, что эта величина вполне сравнима с давлением насыщенного пара при той же температуре. Это означает, что теплота присое-

* Научн.рук. О.Н. Комшилова, А.И. Волков.

динения жидкой воды в кристаллогидратах $ZrOCl_2 \cdot x H_2O$ ($8 \geq x \geq 4$) близка к 0, а газообразная вода присоединяется с тепловым эффектом, близким к теплоте испарения воды. Таким образом, основной вклад в теплоту дегидратации воды дают последние три—четыре молекулы.

Удаление четырех молекул воды сопровождается тепловым эффектом 52 ккал, т.е. на каждую молекулу воды приходится около 13 ккал. Величина может быть даже и больше, если считать, что слабо связывается не 4, а 4,5 молекул воды октагидрата.

Подобные значения теплоты дегидратации можно считать закономерным для такого типа конституционной воды, которая присутствует в октагидрате оксихлорида циркония.