

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

И. А. ШЕКА

Институт общей и неорганической химии Академии Наук УССР, Киев

В современных методах получения и разделения редких металлов широко используются комплексные соединения, так как часто в последних более резко проявляются индивидуальные свойства отдельных металлов. Среди известных методов разделения близких по химическим свойствам металлов, таких как цирконий и гафний, ниобий и тантал, наибольшее значение приобрели адсорбционный и экстракционный методы, фракционная кристаллизация фторидных комплексов, ректификация комплексов хлоридов указанных элементов с оксихлоридом и пентахлоридом фосфора. Все перечисленные методы основываются на более четком различии в свойствах комплексных соединений по сравнению с простыми солями исследуемых металлов.

Предметом настоящего сообщения является исследование процессов комплексообразования и изучение свойств комплексов, образующихся при взаимодействии некоторых систем упомянутых металлов.

### 1. Взаимодействие хлоридов циркония, гафния, ниобия и тантала с хлорокисью фосфора

В последние годы опубликован ряд работ, в которых отмечается эффективность разделения циркония и гафния, а также ниобия и тантала методом ректификации их хлоридов с оксихлоридом фосфора [1—6]. Однако о составе соединений, образующихся между хлоридами указанных элементов и оксихлоридом фосфора, в литературе имеются противоречивые данные. Ван Аркель и де-Бур [1] упоминают соединение  $2\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ , Груен и Катц [2] —  $3\text{MeCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ , Ларсен с сотрудниками [7]  $3\text{MeCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ ,  $\text{MeCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  и  $\text{MeCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$  где Me — цирконий или гафний.

В целях выяснения состава соединений и изучения их свойств, нами, совместно с Б. А. Войтовичем [8], изучены фазовые превращения в системах  $\text{ZrCl}_4\text{—POCl}_3$  и  $\text{HfCl}_4\text{—POCl}_3$  и проведены криоскопические исследования в нитробензоле [9].

Особое внимание при исследовании было обращено на чистоту исходных реактивов и тщательность работы, поскольку эти вещества чрезвычайно легко гидролизуются. Температура первичной кристаллизации определялась визуально — политермическим методом — комбинированным с термическим анализом.

Поведение систем  $ZrCl_4-POCl_3$  и  $HfCl_4-POCl_3$  аналогично. На диаграммах плавкости имеются три эвтектики и две дистектики, соответствующие соединениям  $ZrCl_4 \cdot POCl_3$ ,  $HfCl_4 \cdot POCl_3$ ,  $ZrCl_4 \cdot 2 POCl_3$  и  $HfCl_4 \cdot 2 POCl_3$ . Различие в их свойствах состоит в том, что кривая ликвидуса системы  $HfCl_4-POCl_3$  несколько выше, чем для  $ZrCl_4-POCl_3$ . Соответственно этому эвтектические и дистектические точки и температуры плавления комплексов выше в гафниевой системе, чем в циркониевой (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Сравнительные данные температур плавления особых точек в системах  $ZrCl_4-POCl_3$  и  $HfCl_4-POCl_3$

Система	Первая эвтектика	Вторая эвтектика	Третья эвтектика	Температура плавления комплекса	
				$MeCl_4 \cdot 2 POCl_3$	$MeCl_4 \cdot POCl_3$
$HfCl_4-POCl_3$	$-1,2^\circ$	$171,3^\circ$	$183,7^\circ$	$198,3^\circ$	$221,8^\circ$
$ZrCl_4-POCl_3$	$-1,6^\circ$	$165,5^\circ$	$175,3^\circ$	$184,7^\circ$	$205,0^\circ$
$\Delta t = t_{Hf}^0 - t_{Zr}^0$	$0,4^\circ$	$5,8^\circ$	$8,4^\circ$	$13,6^\circ$	$16,8^\circ$

Интересно отметить при этом, что состав продуктов ректификации, как для соединений циркония, так и для гафния одинаков —  $3 MeCl_4 \cdot 2 POCl_3$  и температура кипения их выше для соединений циркония ( $360^\circ$ ), чем для гафния ( $355^\circ$ ).

Для выяснения вопроса образуются ли между четыреххлористым цирконием или гафнием и хлорокисью фосфора соединения другого состава были проведены криоскопические исследования и изучена электропроводность тетрахлоридов циркония и гафния и хлорокиси фосфора в нитробензоле. Установлено, что хлорокись фосфора и тетрахлориды циркония и гафния имеют в нитробензоле молекулярный вес, близкий к вычисленному для простых молекул и что указанные хлориды в нитробензоле практически не подвергаются электролитической диссоциации.

Криоскопическое изучение взаимодействия тетрахлоридов циркония и гафния с хлорокисью фосфора в нитробензоле по методу непрерывных изменений показало, что максимум отклонений понижения температуры замерзания от аддитивных величин приходится на соотношение  $ZrCl_4 : POCl_3 = 4,2 \quad 5,8$  и  $HfCl_4 : POCl_3 = 4,5 \quad 5,5$ , т. е. лежит между соотношениями компонентов 1 : 1 и 1 : 2, что указывает на существование в нитробензольных растворах одновременно комплексов  $MeCl_4 \cdot POCl_3$  и  $MeCl_4 \cdot 2 POCl_3$ , находящихся в равновесии:



Константа нестойкости комплекса  $ZrCl_4 \cdot 2 POCl_3$  оказалась равной  $2,2 \cdot 10^{-2}$ , а для комплекса гафния  $5,3 \cdot 10^{-3}$ , что согласуется с данными Ларсена и Виттенберга [10] определившими эти же константы из концентрационной зависимости криоскопической постоянной нитробензола в зависимости от концентрации компонентов  $MeCl_4 \cdot 2 POCl_3$  в растворе.

Ван Аркель и де-Бур [1] указывают, что при перегонке смеси  $ZrCl_4-POCl_3$  перегоняется фракция, имеющая состав  $2 ZrCl_4 \cdot POCl_3$ , в то время как Груени и Катц [2], а также Нисельсон и Иванов-Эмин [11] для такого же отгона приводят состав  $3 ZrCl_4 \cdot 2 POCl_3$ . По измерениям Нисельсона и Иванова-Эмина молекулярный вес этого вещества в парообразном состоянии при  $370-400^\circ$  в два с лишним раза меньше (447—450) вычисленного (1007), т. е. перегоняющийся продукт является смесью соединений, а не химическим индивидуумом.

Полученные результаты не подтверждают данных Ван-Аркеля и де-Бура об образовании соединений  $2 ZrCl_4 \cdot POCl_3$ , а также Груена и Катца о соединениях  $3 ZrCl_4 \cdot 2 POCl_3$  и  $3 HfCl_4 \cdot 2 POCl_3$ . В изученных системах образуются только по два соединения:  $ZrCl_4 \cdot POCl_3$ ,  $ZrCl_4 \cdot 2 POCl_3$ ,  $HfCl_4 \cdot POCl_3$  и  $HfCl_4 \cdot 2 POCl_3$ .

## 2. Комплексообразование в системах пентахлоридов ниобия и тантала с хлорокисью фосфора

Аналогично изложенному проведено исследование систем  $NbCl_5-POCl_3$  и  $TaCl_5-POCl_3$ . Эти системы представляют практический интерес, поскольку ректификацией продуктов взаимодействия пентахлоридов ниобия и тантала с хлорокисью фосфора можно разделить ниобий и тантал [12]. Кроме того, изучение указанных систем представляет также интерес и в теоретическом отношении, так как помогает выяснить состав образующихся при этом соединений.

Препаративным путем Нисельсон [13] установил, что при действии избытка хлорокиси фосфора на пентахлориды ниобия и тантала образуются комплексные соединения состава  $NbCl_5 \cdot POCl_3$  и  $TaCl_5 \cdot POCl_3$ . При нагревании указанных соединений происходит отщепление части хлорокиси фосфора до образования продуктов, перегоняющихся без разложения. Смеси, перегоняющиеся при атмосферном давлении, имеют состав  $1,49 NbCl_5 \cdot POCl_3$  и  $1,22 TaCl_5 \cdot POCl_3$ , плавятся не в одной точке. Температура кипения ниобиевого продукта  $263^\circ$ , танталового  $285^\circ$ .

Здесь приводятся результаты исследований фазовых равновесий твердая фаза—жидкость и жидкость—пар в системах  $NbCl_5-POCl_3$  и  $TaCl_5-POCl_3$  при атмосферном давлении, выполненные нами совместно с Б. А. Войтовичем и Л. А. Нисельсоном.

Как и следовало ожидать характер диаграмм фазовых превращений весьма близок для обеих систем (рис. 1 и 2). На диаграммах плавкости

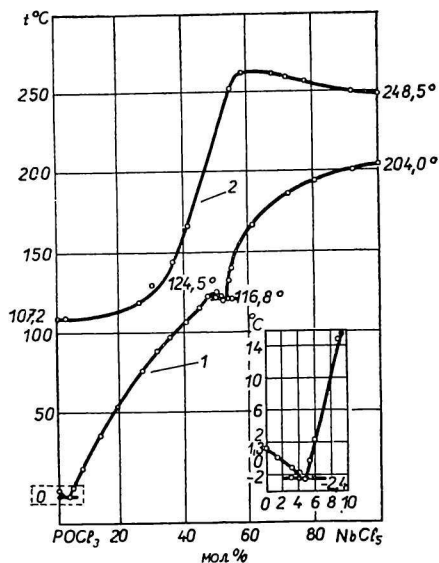


Рис. 1. Система  $\text{NbCl}_5\text{—POCl}_3$ .

1. диаграмма плавкости, 2. кривая зависимости температуры кипения смеси от состава.

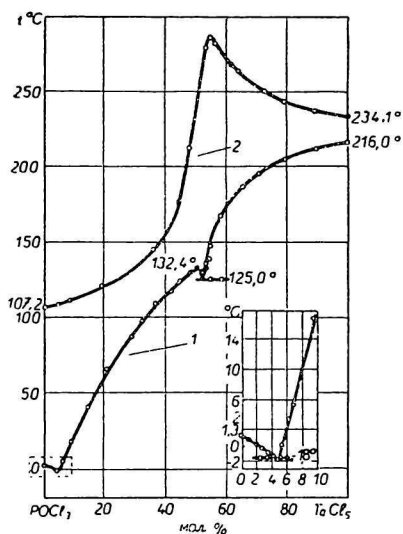


Рис. 2. Система  $\text{TaCl}_5\text{—POCl}_3$ .

1. диаграмма плавкости, 2. кривая зависимости температуры кипения смеси от состава.

четко проявляются две эвтектики и одна дистектика, соответствующие соединениям  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  и  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ . Невысокие максимумы дистектик, очевидно, указывают на малую термическую стойкость комплексов.

Кривая ликвидуса системы  $\text{TaCl}_5\text{—POCl}_3$  лежит несколько выше, чем для системы  $\text{NbCl}_5\text{—POCl}_3$ . Соответственно этому эвтектические и дистектические точки для танталовой системы имеют более высокие температуры плавления (табл. 2).

Теплота плавления, вычисленная по уравнению Шредера, несколько выше для комплекса  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  (3,34 ккал/мол), чем для  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  (3,27 ккал/мол).

Комплексы  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  и  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  устойчивы; в бензольных растворах при малых концентрациях (от 0,01 до 0,1 мол/кг) мономерны, при увеличении концентрации до 0,43 мол/кг наблюдается небольшая ассоциация, несколько большая для танталового комплекса, чем для ниобиевого.

Изучение фазового равновесия жидкость—пар при атмосферном давлении систем  $\text{NbCl}_5\text{—POCl}_3$  и  $\text{TaCl}_5\text{—POCl}_3$  проводилось путем установления зависимости температуры кипения смеси от состава. Для большинства

Т а б л и ц а 2

Сравнительная характеристика особых точек диаграмм плавкости систем  $\text{NbCl}_5\text{—POCl}_3$  и  $\text{TaCl}_5\text{—POCl}_3$

Система	Температура плавления		Температура плавления комплексов
	первой эвтектики	второй эвтектики	$\text{MeCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$
$\text{NbCl}_5\text{—POCl}_3$	$-2,4^\circ$	$116,8^\circ$	$124,5^\circ$
$\text{TaCl}_5\text{—POCl}_3$	$-1,8^\circ$	$125,0^\circ$	$132,4^\circ$
$\Delta t = t_{\text{Ta}}^\circ - t_{\text{Nb}}^\circ$	$0,6^\circ$	$8,2^\circ$	$7,9^\circ$

точек исследуемых систем температуры кипения были определены с помощью эбулиометра типа Свентославского или при помощи рециркуляционного аппарата. Анализ равновесных фаз производился химическим путем.

Результаты определения фазовых равновесий жидкость—пар в системах  $\text{NbCl}_5\text{—POCl}_3$  и  $\text{TaCl}_5\text{—POCl}_3$  и сопоставление с составом соединений образующихся в них, показали, что перегоняющиеся продукты взаимодействия пентахлоридов тантала и ниобия с хлорокисью фосфора являются азеотропными смесями.

Проведенные исследования позволяют дать качественную характеристику прочности комплексов и комплексообразующей способности изученных хлоридов.

Тетрахлорид кремния не взаимодействует с  $\text{POCl}_3$ , для четыреххлористого титана, циркония и гафния известно по два комплекса, температуры плавления которых увеличиваются от титана к гафнию. Следовательно, по комплексообразующей способности с хлорокисью фосфора и прочности этих комплексов тетрахлориды перечисленных элементов располагаются в следующий ряд



Тоже наблюдается и в случае пентахлоридов ниобия и тантала; комплекс  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  более термически устойчив, чем  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ . Таким образом, с увеличением порядкового номера элемента и его ионного радиуса для тетрахлоридов циркония, гафния, титана и кремния, а также пентахлоридов ниобия и тантала термическая прочность комплексов с хлорокисью фосфора возрастает.

### 3. Взаимодействие тетрахлоридов гафния и циркония с метиловым спиртом

Адсорбционный метод разделения циркония и гафния на силикагеле из растворов их тетрахлоридов в метиловом спирте применялся в промышленности. Процессы же химического взаимодействия между компонентами раствора не изучены. Нами совместно с Войтовичем исследовано взаимодействие тетрахлоридов циркония и гафния с метиловым спиртом, изучен состав образующихся соединений и некоторые их свойства.

Взаимодействие хлоридов циркония и гафния с метиловым спиртом имеет сложный характер. В литературе упоминается некоторые качественные сведения об образовании алкоксисоединений циркония. О взаимодействии  $\text{HfCl}_4$  с метанолом сведений нет.

Мы сделали попытку [14] выяснить реакции алкоголиза в упомянутых системах и установить состав образующихся соединений в зависимости от условий прохождения реакций (концентрации, температуры).

О степени алкоголиза и составе метоксихлоридов судили на основании количества  $\text{HCl}$ , выделяющегося по реакции:



а также на основании данных физико-химического исследования (электропроводности, криоскопии и т. п.). Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

В интервале 20—44 %  $\text{ZrCl}_4$  при температуре 20° количество  $\text{HCl}$ , образующееся в результате реакции алкоголиза, мало зависит от концентрации раствора. Если допустить, что при этих условиях только один атом хлора в молекуле тетрахлорида заменяется метоксигруппой, то, очевидно, около 33 %  $\text{ZrCl}_4$  подвергается алкоголизу и находится в виде метокситрихлорида. В 20 %-ом растворе  $\text{HfCl}_4$  при той же температуре алкоголиз протекает только на 24 %.

Определение электропроводности метанольных растворов хлоридов циркония и гафния до и после отгонки  $\text{HCl}$  показало, что электропроводность в основном обусловлена присутствием хлористого водорода, образующегося в растворе при алкоголизе  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$ . С уменьшением концентрации хлоридов циркония и гафния в растворе реакция алкоголиза проходит глубже, при этом образуются одно- и двузамещенные метоксихлориды. Полученные данные позволяют сделать вывод, что при концентрации выше 0,1 мол./л в растворе частично образуются метоксихлориды; при меньшей концентрации — смесь диметоксидхлоридов и метокситрихлоридов циркония и гафния. В концентрированных растворах степень алкоголиза  $\text{ZrCl}_4$  выше, чем тетрахлорида гафния, в разведенных — наоборот. Однако, различие в их свойствах не очень значительно.

Последний вывод подтверждается результатами потенциметрических исследований С и м о н с а и Х а н с е н а [17] растворов  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  в метиловом и этиловом спиртах. Эти авторы также установили, что при очень малых концентрациях алкоголиз растворов  $HfCl_4$  выше нежели растворов  $ZrCl_4$ .

С повышением температуры степень алкоголиза увеличивается: при  $40^\circ$  алкоголиз достигает 50 % (вместо 33 % при  $20^\circ$  для  $ZrCl_4$ ), а при полной отгонке растворителя и нагревании остатка до  $100^\circ$  образуются диметоксидхлориды циркония и гафния. Диметоксидхлорид циркония перегоняется в вакууме, легко застывает в виде бесцветной вязкой стеклообразной массы, легко растворяющейся в метаноле.

Изучение вязкости и электропроводности при разных температурах показало, что приведенная выше реакция алкоголиза обратима.

Для определения состава ионов, принимающих участие в электрохимических процессах, изучался перенос ионов в метанольных растворах  $ZrCl_4$ . Установлено, что при электролизе в анодной части увеличивается количество хлора и циркония. На основании этих данных сделан вывод, что анионы сложны и могут быть представлены группами  $ZrCl_5^- \cdot n CH_3OH$  и  $ZrCl_6^{2-} \cdot m CH_3OH$ . Возможно, что в растворе имеются также ионы  $Cl^-$ . Катионами в разбавленных растворах служат ионы водорода, в концентрированных — ионы водорода и сложные группы  $ZrCl_3^+ \cdot m CH_3OH$ ,  $ZrCl_2^{2+} \cdot n CH_3OH$  и др.

Для выяснения вопроса о возможности образования молекулярных соединений хлоридов циркония и гафния с метиловым спиртом проведены криоскопические исследования систем  $ZrCl_4-CH_3OH$  и  $HfCl_4-CH_3OH$  в нитробензоле методом изомолярных серий. Установлено, что в растворах образуются комплексы состава  $ZrCl_4 \cdot 2 CH_3OH$  и  $HfCl_4 \cdot 2 CH_3OH$  [9].

Сравнение продуктов реакции в бинарных системах  $ZrCl_4-CH_3OH$  и  $HfCl_4-CH_3OH$  с таковыми в тройных системах в нитробензоле показывает, что растворитель оказывает большое влияние на процессы взаимодействия растворенных в нем веществ. В отсутствие нитробензола образуются метоксидхлориды циркония и гафния и сольваты их тетрахлоридов; в нитробензольном растворе процессы алкоголиза не наблюдаются, а образуются только молекулярные соединения  $ZrCl_4 \cdot 2 CH_3OH$  и  $HfCl_4 \cdot 2 CH_3OH$ . Нитробензол, образуя с  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  комплексные соединения  $MeCl_4 \cdot n C_6H_5NO_2$ , препятствует образованию метоксидхлоридов.

Для выяснения роли метоксидхлоридов при разделении циркония и гафния изучена их адсорбция из метанольных растворов на силикагеле. Оказалось, что при применении метокситрихлоридов и метоксидхлоридов циркония и гафния разделение проходит примерно в два раза хуже, чем из растворов хлоридов. На этом основании сделан вывод, что одной из

причин малой эффективности адсорбционного разделения циркония и гафния на силикагеле является реакция алкоголиза в метанольных растворах тетраглюридов.

#### 4. Взаимодействие гидроокисей циркония и гафния с едким натром

Предполагается, что при взаимодействии щелочей с гидроокисью циркония образуется гидроксо соль или цирконат щелочного металла, однако, эти соединения из водных растворов не выделены и состав их не установлен.

Для выяснения состава гидроксометаллатных ионов в водных растворах мы совместно с Ц. В. Певзнер использовали метод растворимости, для чего изучали растворимость свежееосажденных гидроокисей циркония и гафния в растворах 1—18 н- $\text{NaOH}$ .

В литературе имеется очень мало сведений о растворимости гидроокисей циркония и гафния в растворах едкого натра, а приводимые данные Теггарта [15], Венебля и Кларка [16] отрывочны и нуждаются в проверке.

Растворимость гидроокиси циркония и гафния в растворе едкого натра ( $S$ ) для реакции  $\text{Me}(\text{OH})_4 + n \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Me}(\text{OH})_{4+n}^-$  можно представить суммой:

$$S = [\text{Me}(\text{OH})_4] + [\text{Me}(\text{OH})_{4+n}^-]$$

Растворимость гидроокисей циркония и гафния в воде примерно на пять порядков меньше их растворимости в растворе  $\text{NaOH}$ ; в связи с чем растворимость гидроокисей в щелочном растворе можно принять равной концентрации комплексного иона  $[\text{Me}(\text{OH})_{4+n}^-]$ . Тогда, при логарифмировании получается уравнение прямой:

$$\lg S = n \lg C_{\text{OH}^-} + \lg \frac{[\text{Me}(\text{OH})_4]}{K_{\text{H}}}$$

тангенс угла наклона которой равен числу  $\text{OH}^-$ -ионов, принимающих участие в реакции.  $K_{\text{H}}$  — константа нестойкости комплексного иона  $\text{Me}(\text{OH})_{4+n}^-$ .

Логарифмическая кривая растворимости гидроокиси циркония состоит из двух отрезков, наклон которых соответствует  $n = 0,73$  и  $n = 1,74$  (рис. 3).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что растворение гидроокиси циркония в едком натре до концентрации примерно 10 н- $\text{NaOH}$  сопровождается присоединением одной гидроксильной группы с образованием иона  $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ , а при более высокой концентрации (10—19 н- $\text{NaOH}$ ) в растворах образуется ион  $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ .



Растворимость гидроокиси гафния (рис. 4) несколько больше, чем циркония; кривая имеет резко выраженный максимум при 11—12 н- $\text{NaOH}$ . С дальнейшим повышением концентрации щелочи растворимость уменьшается. Наклон первой части кривой соответствует  $n = 0,94$ . Следовательно в области концентраций от 1 до 11 н- $\text{NaOH}$ , как и в случае циркония присоединяется одна гидроксильная группа, образуется ион  $\text{Hf}(\text{OH})_5^-$ . Уменьшение растворимости гидроокиси гафния после максимума, по-видимому, связано с тем, что растворимость гидросогафнеата натрия понижается с повышением концентрации едкого натра в растворе.

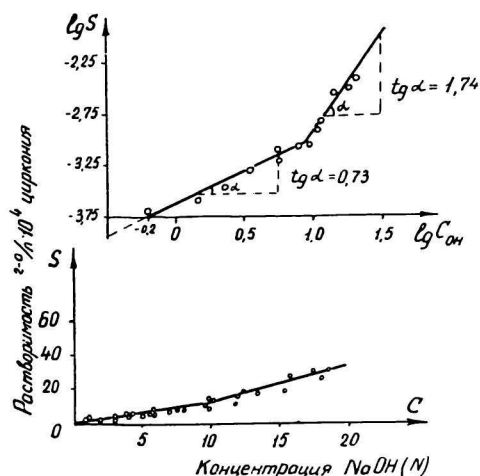


Рис. 3. Растворимость гидроокиси циркония в растворе едкого натра.

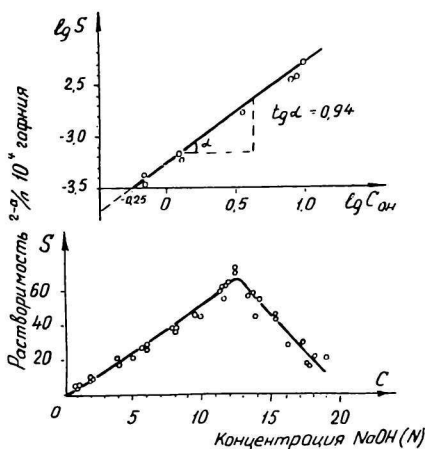


Рис. 4. Растворимость гидроокиси гафния в растворе едкого натра.

Нами были предприняты попытки выделить комплексные соединения гидроокиси циркония и гафния с гидроокисью натрия. Найдено, что осадок, выпадающий из раствора 1—10 н- $\text{NaOH}$  представляет собой гидроокись гафния (или циркония); из концентрированного раствора (15—19 н- $\text{NaOH}$ ) выделяется осадок, содержащий 2,3—2,5 атомов натрия на один атом гафния, что примерно соответствует соединению  $\text{Na}_2\text{Hf}(\text{OH})_6$ .

Для циркония подобного соединения в твердом виде получить не удалось, так как в этих условиях выпадает гидроокись циркония или аморфные осадки переменного состава.

Полученные результаты дают основание полагать, что как по величине растворимости гидроокисей, так и по способности к образованию гидросогафнеата натрия, гидроксо соединения циркония менее прочны, чем соответствующие соединения гафния.

## Выводы

1. Приведены результаты изучения фазовых превращений и криоскопических исследований в системах  $\text{MeCl}_n\text{—POCl}_3$  (где  $\text{Me} = \text{Zr, Hf, Nb, Ta}$ ) в целях установления состава соединений и их относительной устойчивости в расплавах и растворах.

а) Изучение диаграмм плавкости хлоридов циркония и гафния с хлорокисью фосфора позволило установить образование комплексов:  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ ,  $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$  и  $\text{HfCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ . Криоскопическими исследованиями этих же систем показано, что в нитробензольных растворах одновременно находятся оба типа комплексов. Константа нестойкости комплекса  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$  (при распаде на  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  и хлорокись фосфора) несколько меньше, чем соответствующего гафниевого соединения.

б) При исследовании диаграммы плавкости и фазового равновесия жидкость—пар системы, состоящей из пентахлоридов ниобия и тантала с хлорокисью фосфора, установлено образование комплексов  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  и  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ . Криоскопические исследования показали, что в бензоле эти соединения устойчивы и существуют в виде мономерных молекул.

Определение фазового равновесия жидкость—пар в системах хлориды ниобия, тантала, циркония и гафния с хлорокисью фосфора показали, что перегоняющиеся продукты являются азеотропными смесями.

Из проведенных исследований следует, что комплексообразующая способность и термическая прочность комплексов хлорокисью фосфора возрастает с увеличением порядкового номера элемента и его ионного радиуса.

2. Исследовано взаимодействие тетрахлоридов циркония и гафния с метиловым спиртом, изучен состав образующихся соединений и некоторые их свойства.

а) Показано, что в результате взаимодействия указанных компонентов происходит алкоголиз хлоридов циркония и гафния, установлена степень алкоголиза и образование одно- и двухзамещенных метоксихлоридов этих элементов. В растворах образуются сложные анионы и катионы, а также имеются ионы хлора и водорода; соотношение и состав указанных ионов находятся в зависимости от концентрации растворов.

б) В неводной среде (в нитробензоле) образуются молекулярные комплексы хлоридов циркония и гафния с двумя молекулами метанола. Показано влияние растворителя на взаимодействие между хлоридами циркония и гафния с метанолом.

3. Рассматриваются новые данные по изучению состава и комплексных гидроксоцирконатных и гидроксогафниатных ионов в сильно щелочной среде.

# UNTERSUCHUNG EINIGER KOMPLEXVERBINDUNGEN VON ZIRKONIUM, HAFNIUM, NIOB UND TANTAL

I. A. SCHEKA

Institut für allgemeine und anorganische Chemie, Akademie der Wissenschaften der  
UkrSSR, Kiew

## Zusammenfassung

1. Es werden die Ergebnisse der Untersuchung von Phasenänderungen, sowie auch Resultate kryoskopischer Untersuchung im System  $\text{MeCl}_n\text{—POCl}_3$  ( $\text{Me} = \text{Zr, Hf, Nb, Ta}$ ) angegeben. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung der Zusammensetzung und der relativen Beständigkeit von Verbindungen in Schmelzen und Lösungen.

a) Die Untersuchung der Schmelzpunktdiagramme von Zirkonium- und Hafniumchlorid mit Phosphoroxychlorid ermöglichte die Feststellung von Komplexen:  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ ,  $\text{HfCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ ,  $\text{HfCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ . Durch kryoskopisches Studium dieser Systeme wurde festgestellt, dass in nitrobenzolinischen Lösungen zugleich beide Typen von Komplexen bestehen. Die Unbeständigkeitskonstante des Komplexes  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$  (beim Zerfall in  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  und Phosphoroxychlorid) hat einen geringeren Wert als im Falle der analogen Hafniumverbindung.

b) Durch das Studium der Schmelzpunktdiagramme und des Phasengleichgewichtes (Flüssigkeit—Dampf) im Falle eines Systems, das Niobpentachlorid, resp. Tantalpentachlorid und Phosphoroxychlorid enthält, wurde die Bildung von Komplexen  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  und  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  festgestellt. Die kryoskopischen Untersuchungen in Benzol zeigten, dass diese Verbindungen in der Lösung beständig sind und als monomere Molekeln existieren.

Durch das Studium des Phasengleichgewichtes (Flüssigkeit—Dampf) eines Systems, das Niobpentachlorid, Tantalpentachlorid, Zirkoniumtetrachlorid resp. Hafniumtetrachlorid und Phosphoroxychlorid enthält, wurden die Destillationsprodukte als azeotropische Gemische festgestellt.

Aus den Untersuchungen folgt, dass die Fähigkeit zur Komplexbildung sowie auch die thermische Stabilität der entsprechenden Phosphoroxychlorid-Komplexen mit steigender Ordnungszahl und mit zunehmendem Ionenradius des Elementes zunimmt.

2. Wir studierten die Bildung der Verbindungen von Zirkoniumtetrachlorid und Hafniumtetrachlorid mit Methylalkohol und untersuchten die Zusammensetzung und einige Eigenschaften der entstehenden Verbindungen.

a) Es wurde die Alkoholyse von Zirkoniumtetrachlorid und Hafniumtetrachlorid, der Grad der Alkoholyse, sowie auch die Bildung der mono- und disubstituierter Methoxychloride dieser Elemente festgestellt. In den Lösungen entstehen komplizierte Anionen und Kationen unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{H}^+$ -Ionen; das gegenseitige Verhältnis und die Zusammensetzung der erwähnten Ionen sind von der Konzentration der Lösungen abhängig.

b) In nichtwässrigen Lösungen (Nitrobenzol) erfolgt die Bildung der Molekülkomplexe von Zirkoniumtetrachlorid und Hafniumtetrachlorid mit zwei Methanol Molekeln. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Wechselwirkung von Zirkoniumtetrachlorid (Hafniumtetrachlorid) und Methanol wurde bewiesen.

3. Neue Angaben über die Zusammensetzung von komplexen Hydroxo-zirkonat- und Hydroxo-hafnat-Ionen in stark basischen Lösungen werden angegeben.

## ŠTÚDIUM NIEKTORÝCH KOMPLEXNÝCH ZLÚČENÍN ZIRKÓNIA, HAFNIA, NIÓBU A TANTALU

I. A. ŠEKA

Ústav všeobecnej a anorganickej chémie Akadémie vied USSR, Kijev

### Súhrn

1. V tejto práci sa uvádzajú výsledky štúdia fázových premien a kryoskopických výskumov v sústavách  $\text{MeCl}_n\text{—POCl}_3$  (kde  $\text{Me} = \text{Zr, Hf, Nb, Ta}$ ), ktorých cieľom bolo zistiť zloženie zlúčenín a ich relatívnu stálosť v taveninách a v roztokoch.

a) Výskum diagramov tavenia chloridov zirkónia a hafnia s oxychloridom fosforečným umožnil zistiť tvorbu komplexov  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ ,  $\text{HfCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$  a  $\text{HfCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ . Kryoskopickým štúdiom týchto sústav v nitrobenzéne sa zistilo, že v roztokoch sú súčasne obidva typy komplexov. Konštanta nestálosti komplexu  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$  (pri rozpade na  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  a oxychlorid fosforečný) je oniečo menšia než pri odpovedajúcej zlúčenine hafnia.

b) Štúdiom diagramov tavenia a fázovej rovnováhy kvapalina—para sústavy obsahujúcej chlorid niobičný, resp. tantaličný a oxychlorid fosforečný sa zistila tvorba komplexov  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  a  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ . Kryoskopické výskumy v benzéne ukázali, že tieto zlúčeniny sú v roztoku stále a existujú ako monomérmolekuly.

Štúdiom fázovej rovnováhy kvapalina—para v sústave obsahujúcej chlorid niobičný, tantaličný, zirkoničitý, resp. hafničitý a oxychlorid fosforečný sa zistilo, že destilujúce produkty sú azeotropickými zmesami.

Z výskumov vyplýva, že spôsobilosť tvoriť komplexy, ako aj termická stálosť komplexov s oxychloridom fosforečným vzrastá so stúpajúcim atómovým číslom prvku a so zväčšovaním jeho iónového polomeru.

2. Študovali sme zlučovanie chloridu zirkoničitého a hafničitého s metylalkoholom, preskúmali sme zloženie vznikajúcich zlúčenín a niektoré ich vlastnosti.

a) Dokázali sme, že dochádza k alkoholýze chloridu zirkoničitého a hafničitého, pričom sme zistili stupeň alkoholýzy a tvorbu monosubstituovaných a disubstituovaných metoxychloridov týchto prvkov. V roztokoch vznikajú zložité anióny a katióny, pričom sa tvoria aj chloridové a vodíkové ióny; vzájomný pomer, ako aj zloženie uvedených iónov závisí od koncentrácie roztokov.

b) V nevodnom prostredí (v nitrobenzéne) sa tvoria molekulové komplexy chloridu zirkoničitého a hafničitého s dvoma molekulami metanolu. Bol dokázaný vplyv rozpúšťadla na vzájomné pôsobenie chloridu zirkoničitého a hafničitého s metanolom.

3. Uvádzajú sa nové údaje o zložení komplexných hydroxozirkoničitanových a hydroxohafničitanových iónov v silne zásaditom prostredí.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Arkel A. F. van, Boer I. H. de, Z. anorg. allgem. Chem. 141, 289 (1924).
2. Gruen D. M., Katz J. J., J. Am. Chem. Soc. — 71, 3843 (1949).
3. Litton F. B., J. Electrochem. Soc. 98, 488 (1951).
4. Гафний, Сб. статей из иностранной периодической литературы, Москва 1955, 131, 139.
5. Н и с е л ь с о н Л. А., Ж. неорг.

- хим. 1, 2657 (1956). — 6. Хадсуел Ф., Хатчен Дж. М., Сб. Химия ядерного горючего, Москва 1956, 533. — 7. Larsen E. M., Howatson J., Cammil A. M., Wittenberg L., J. Am. Chem. Soc. 74, 3489 (1952). — 8. Шека И. А., Войтович Б. А., Ж. неорг. хим. 1, 964 (1956); 3, 1973 (1958); Доклады Академии наук УРСР 8, 849 (1958). — 9. Шека И. А., Войтович Б. А., Ж. неорг. хим. 2, 426 (1957). — 10. Larsen E. M., Wittenberg L. J., J. Am. Chem. Soc. 77, 5850 (1955).
11. Нисельсон Л. А., Иванов-Эмин Б. Н., Ж. неорг. хим. 1, 1766 (1956). — 12. Нисельсон Л. А., Доклады Высшей школы, раздел металлургия 3 (1958). — 13. Нисельсон Л. А., Ж. неорг. хим. 2, 816 (1957). — 14. Шека И. А., Войтович Б. А., Укр. хим. ж. 23, 152 (1957); Доклады Академии наук УРСР 6, 566 (1957). — 15. Taggart T., Rev. Pure Applied Chem. 1, 152 (1951). — 16. Venable F., Clarke T., J. Am. Chem. Soc. 18, 434 (1896). — 17. Simons C. R., Hansen R. S., J. Phys. Chem. 59, 1072 (1955).