

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИЯТШ

_____ О.Ю. Долматов

« ___ » _____ 2019 г.

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЦИРКОНИЯ.
ЙОДАТНЫЙ МЕТОД
ОБЪЕМНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В РУДАХ**

Методические указания к выполнению лабораторной работы

Составители **Г.Н. Амелина, И.И. Жерин**

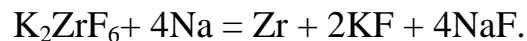
Томск - 2019

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

В виде оксида цирконий впервые получил М. Г. Клапрот а 1789 г., он выделил его драгоценного камня циркона

Металлический цирконий, загрязненный примесями, получил в 1829 г. швед И. Я. Берцелиус, восстанавливая фтороцирконат калия K_2ZrF_6 металлическим натрием:



Этот цирконий имел много примесей, был хрупким, не поддавался механической обработке и не смог найти практического применения. Чистый металлический цирконий был получен только в 1925 г. А. ван Аркелем и И. де Буром методом термической диссоциации тетраиодида циркония ZrI_4 . Этим способом был получен металлический цирконий, поддающийся обработке – ковке, вальцовке, прокатке – примерно так же легко, как медь. В настоящее время чистый металл получают также восстановлением тетраоксида циркония Mg, Na, Ca; восстановлением фтороцирконатов щелочных металлов алюминием; электролизом расплавленных фторидов или хлоридов.

Содержание в земной коре 0,02 % масс., он более распространен, чем Ni, Cu, Pb, Zn. В свободном виде Zr не встречается, образует более 30 минералов, из которых важнейшими являются циркон $ZrSiO_4$ и бадделеит ZrO_2 . Цирконий входит также в состав ряда минералов, большей частью содержащих редкоземельные элементы. Ассоциация циркония с ними объясняется близостью атомных радиусов. Цирконий изоморфно замещает Ti, Th и Fe^{2+} . Для циркония характерна большая рассеянность, он содержится в подавляющем большинстве горных пород.

В составе природного циркония пять стабильных изотопов: Zr^{90} (51,46 %), Zr^{91} (11,23 %), Zr^{92} (17,11 %), Zr^{94} (17,40 %), Zr^{96} (2,8 %).

Искусственным путем получено пять радиоактивных изотопов, из которых наибольшее значение имеет изотоп Zr^{95} с периодом полураспада $T_{1/2} = 63$ дня, используется как радиоактивный индикатор. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для природной смеси изотопов $0,18 \pm 0,02$ барн.

1.2. ПРИМЕНЕНИЕ ЦИРКОНИЯ

Основное применение металлического циркония, очищенного от гафния, – конструкционный материал в ядерной энергетике, главным образом – для оболочек твэлов. Это обусловлено малым сечением захвата нейтронов и высокой коррозионной стойкостью сплавов циркония с некоторыми легирующими добавками. Например, сплав «циркаллой 2» с 1,3–1,6 % Sn; 0,07–0,2 % Fe, 0,05–0,16 % Cr; 0,03–0,07 % Ni; «озгенити» с содержанием Sn, Fe, Ni, Nb 0,5–1,5 %. Цирконий входит в состав ряда сплавов (на основе магния, титана, никеля, молибдена, ниобия и других металлов), используемых как конструкционные материалы, например, для ракет и других летательных аппаратов. Из сплавов циркония с ниобием делают обмотки сверхпроводящих магнитов.

Цирконий используют в качестве коррозионностойкого материала в химическом машиностроении, из него изготавливают ответственные узлы химических реакторов, искусственные суставы и протезы.

В металлургии применяют цирконий для легирования и раскисления стали и удаления из нее азота и серы. Порошкообразный Zr применяют в пиротехнике и в производстве боеприпасов.

Диоксид циркония ZrO_2 и циркон применяются для изготовления огнеупоров, высокотемпературной керамики, эмалей и некоторых специальных стекол. К числу наиболее распространенных пьезокерамических материалов (пьезокерамики) относится группа цирконата-титаната свинца. В металлокерамических материалах (керметах) металлическим составляющим является цирконий, а керамическим – его

оксид ZrO_2 . При производстве генераторных ламп проволока из циркония служит геттером.

Сульфат циркония используют как дубитель в кожевенной промышленности.

2. СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

2.1. ФИЗИЧЕСКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ

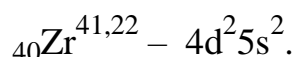
Цирконий – элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева, его атомный номер 40 и атомный вес 91,224.

Металлический цирконий по внешнему виду похож на титан. Компактный цирконий – металл бледно-серого («стального») цвета, порошкообразный – серого цвета.

Чистый цирконий по механическим свойствам похож на медь и легко поддается механической обработке: прокатке, штамповке и т.д.

Некоторые свойства циркония приведены в таблице 1.

Цирконий принадлежит подгруппе титана (титан, цирконий, гафний) и относится к числу переходных элементов, у которых идет заполнение d-оболочки предыдущего электронного уровня:



Такое строение внешних электронных оболочек обуславливает наиболее устойчивую валентность циркония +4. Соединения двух- и трехвалентного циркония малоустойчивы и являются сильными восстановителями.

Таблица 1

Некоторые свойства циркония

<i>свойства</i>	Zr
1. Атомный номер <i>Z</i>	40
2. Атомная масса	91,22
3. Атомный объем, <i>см³/г-атом</i>	14,6

4. Стабильные изотопы	90, 91, 92,
5. Распространенность в земной коре, % масс.	94, 96
5. Плотность, г/см ³	0,02
6. Температура плавления, °C	6,52
7. Температура $\alpha \leftrightarrow \beta$, °C	1852±10
8. Температура кипения, °C	862
9. Атомный радиус, Å	3600
10. Ионный радиус, Å:	
Me ²⁺	–
Me ³⁺	–
Me ⁴⁺	0,86
11. Энергия ионизации, эВ:	
Me ⁰ → Me ⁺ + e	6,84
Me ⁺ → Me ²⁺ + e	13,13
Me ²⁺ → Me ³⁺ + e	22,99
Me ³⁺ → Me ⁴⁺ + e	34,36
Σ	77,32
12. Электродный потенциал E ₂₉₈ , В	Zr ⁴⁺ /Zr ⁰ = –1,56
13. Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	0,18

По своим химическим свойствам цирконий ближе к гафнию Hf, чем к титану, это объясняется исключительной близостью атомных и ионных радиусов циркония и гафния. Разница в свойствах Zr и Hf очень невелика. У гафния металлические связи проявляются несколько ярче (сильнее), чем у циркония, и его соединения менее склонны к гидролизу и комплексообразованию. Химически цирконий активнее, но при этом почти нет реакций, в которые вступал бы один элемент и не вступал другой.

В природе гафний практически всегда сопутствует цирконию, что усложняет процесс их разделения.

2.2. СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

При комнатной температуре цирконий устойчив к действию газов, но при температуре в несколько сот градусов он легко взаимодействует с водородом (при 300 °C), кислородом и азотом (выше 400 °C).

Цирконий активно поглощает водород с образованием твердых растворов и гидридов ZrH и ZrH₂. При 20-400 °C 1 г циркония поглощает около 240 см³ водорода. При более высоких температурах поглощение

водорода снижается. При 1200–1300 °С в вакууме гидриды диссоциируют и весь водород может быть удалён из металла. Таким способом можно получить мелкодисперсный порошок металлического циркония.

Скорость взаимодействия с кислородом зависит его дисперсности (размера зёрен): компактный цирконий медленно начинает окисляться в интервале температур 200–400 °С, покрываясь плёнкой диоксида циркония ZrO₂; выше 800 °С энергично взаимодействует с кислородом воздуха. Порошкообразный металл пирофорен, может воспламеняться на воздухе при обычной температуре.

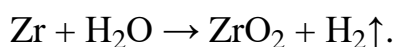
С азотом цирконий образует при 700–800 °С нитрид ZrN.

С углеродом взаимодействует при температуре выше 900 °С с образованием карбида ZrC.

Карбид циркония и нитрид циркония – твёрдые тугоплавкие соединения; карбид циркония – полупродукт для получения хлорида ZrCl₄.

Со фтором цирконий вступает в реакцию при обычной температуре, а с хлором, бромом и йодом при температуре выше 200 °С, образуя высшие галогениды ZrHal₄ (где Hal – галоген).

Цирконий устойчив в воде и водяных парах до 300 °С, при более высоких температурах (примерно с 700 °С) начинается экзотермическая реакция

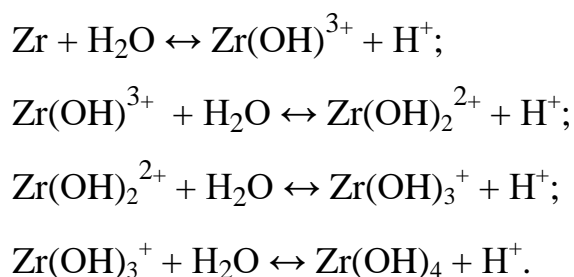


Эта реакция имеет важное значение при развитии аварий в ядерных реакторах с водным теплоносителем и/или замедлителем.

Не реагирует с соляной и серной (до 50 %) кислотами, а также с растворами щелочей (цирконий – единственный металл, стойкий в щелочах, содержащих аммиак). С азотной кислотой и царской водкой он взаимодействует при температуре выше 100 °С. Растворяется в плавиковой и горячей концентрированной (выше 50 %) серной кислотах. Из кислых растворов могут быть выделены соли соответствующих кислот разного

состава, зависящего от концентрации кислоты. Так, из концентрированных сернокислых растворов циркония осаждается кристаллогидрат $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$; из разбавленных растворов – основные сульфаты общей формулы $xZrO_2 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O$ (где $x:y > 1$). Сульфаты циркония при 800–900 °С полностью разлагаются с образованием диоксида циркония. Из азотнокислых растворов кристаллизуется $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (где $x = 2-6$), из солянокислых растворов – $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, который обезвоживается при 180–200 °С.

В водных растворах цирконий гидролизуется, проявляет склонность к образованию большого количества комплексных и полимерных соединений. Гидролиз протекает ступенчато и состояние иона циркония зависит от конкретных условий:



Гидролиз циркониевых соединений оказывает определенное влияние на свойства растворов и наряду с комплексообразованием играет значительную роль в аналитической химии циркония. В водных растворах солей циркония в результате гидролиза вместе с ионами Zr^{4+} будут присутствовать цирконил-ионы ZrO^{2+} (оксокатионы), цирконат-ионы ZrO_3^{2-} , а также, в зависимости от природы аниона, различные комплексные соединения. Разные ионы циркония в растворе с разной скоростью взаимодействуют с реагентами, образуя неодинаковые продукты реакции.

Цирконий образует комплексные соединения с большим количеством реагентов: с галогеноводородными кислотами и особенно их солями $[ZrHal_6]^{2-}$; с органическими кислотами (винная¹, щавелевая², лимонная, янтарная,

¹ $[ZrO(C_4H_4O_6)_2]^{2-}$

² $[ZrO(C_2O_4)_2]^{2-}$

малеиновая и др.), с ЭДТА и трилоном-Б, с неорганическими кислотами (ортофосфорная, ортоборная, серная, метакремниевая), с пероксидом водорода.

Большое значение в аналитической химии циркония имеют фторидные и сульфатные комплексы циркония: ZrF^{3+} , ZrF_2^{2+} , ZrF_3^+ ; $ZrSO_4^{2+}$, $Zr(SO_4)_3^{2-}$.

СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ С КИСЛОРОДОМ

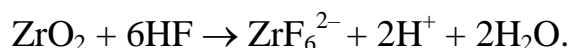
Оксид циркония

Цирконий образует оксид состава ZrO_2 . Это вещество белого цвета с высокой температурой плавления (2690 °С). В природе существует в виде минерала бадделеита. В лабораторных условиях может быть получена прокаливанием гидроксида циркония или его солей.

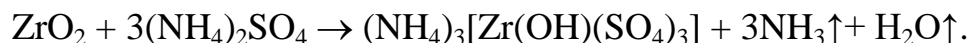
Стабильный диоксид существует в трех кристаллических модификациях.

Диоксид циркония не растворим в воде, в растворах большинства кислот и щелочей.

Химические свойства зависят от температуры прокаливания. Полученная при температурах до 600 °С, не растворяется в разбавленных минеральных кислотах, но может быть растворена при длительном кипячении в концентрированной серной кислоте (лучше в присутствии сульфата аммония) и в горячей плавиковой кислоте:

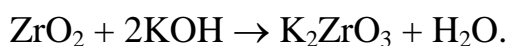


Диоксид циркония, полученный прокаливанием выше 1000 °С, практически не растворяется даже в кипящей серной кислоте, но медленно растворяется в концентрированной плавиковой кислоте, легко переходит в растворимое соединение при сплавлении с кислыми фторидами, кислыми сульфатами щелочных металлов, сульфатом аммония, щелочами, перекисью натрия при 450-600 °С:

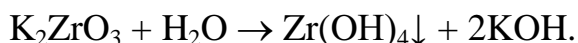


Соли циркония или его гидроксид переводят в диоксид при прокаливании при 1000-1200 °С. ZrO_2 не гигроскопична и может служить весовой формой при гравиметрическом определении циркония.

Двуокись циркония имеет слабоосновный характер. Её амфотерные свойства выражены слабо, поэтому она заметно не реагирует с водными растворами щелочей. При сплавлении со щелочами образуется цирконат:

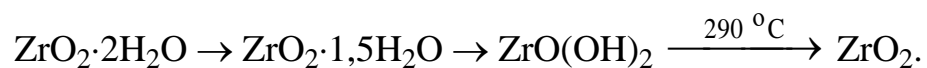


Цирконат можно рассматривать как соль слабой циркониевой кислоты. Под действием воды он гидролизуется с образованием гидроокиси циркония:



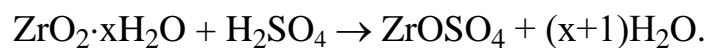
Гидроокись циркония

Гидроокись циркония нашла применение в технологии и аналитической химии циркония. При добавлении растворов аммиака и щелочей к растворам солей циркония образуются гелеобразные осадки переменного состава $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гидроокись образуется также при гидролизе некоторых соединений циркония. Гидроокиси нельзя приписать определенную формулу. Её можно представить как гидратированный оксид, при этом степень гидратации зависит от многих условий. Осаждение происходит уже в кислой среде и полностью заканчивается при $\text{pH} = 1,88\text{--}2,47$. Для осаждения гидрата оксида Zr необходим избыток щелочи не менее, чем 2 г-экв. на 1 г-атом циркония. При меньших количествах щелочи образуются осадки, содержащие анион, например, $\text{ZrO}(\text{OH})_{1,75}\text{Cl}_{0,25} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При длительном стоянии или нагревании осадок гидрата оксида циркония постепенно обезвоживается



Полное обезвоживание для ZrO_2 происходит при температуре 290°C .

Свежеприготовленный гидроксид Zr хорошо растворяется в разбавленных кислотах:



При старении осадков растворимость их резко падает. Гидраты оксидов Zr плохо растворяются в щелочах.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы:

1. Освоить методику вскрытия и объемного определения циркония в рудах.
2. Определить содержание циркония в пробе.

Порядок выполнения работы:

- 1) подготовить отчет, в котором записать химические реакции по ходу работы, расставить коэффициенты в уравнениях реакций;
- 2) ознакомиться с правилами безопасного выполнения работы;
- 3) получить у преподавателя допуск к работе;
- 4) выполнить химические реакции в соответствии с ходом работы, указанным в методике;
- 5) рассчитать количество циркония в титруемом растворе, расчеты записать в отчет;
- б) написать в отчете вывод о работе, в котором указать количество циркония, определенное при проведении анализа.

Йодатный метод определения циркония основан на том, что полученное при осаждении циркония йодатом калия из азотнокислой среды соединение $2\text{Zr}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{KIO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворяется в подкисленном растворе йодистого калия, а выделенный по уравнению



йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Таким образом, одному атому циркония соответствует 27 атомов йода, т.е. 1 мл 0,1 N раствора тиосульфата соответствует 27 эквивалентов циркония.

Данный метод нашел применение при определении циркония в рудах, он обладает высокой чувствительностью и пригоден для определения малого количества циркония.

Реактивы:

- 1) Проба цирконий содержащего материала (ZrO_2 – диоксид циркония) – порошок;
- 2) KOH – гидроксид калия, хлопья;
- 3) Al – алюминий металлический, порошок;
- 4) HNO_3 – кислота азотная, разб. 1:2;
- 5) NH_4NO_3 – аммоний азотнокислый, кристаллический;
- 6) NH_4NO_3 – аммоний азотнокислый, раствор 2%;
- 7) NH_4OH – гидроксид аммония, раствор конц.;
- 8) раствор №1 (100 г йодата калия KIO_3 и 333 мл концентрированной HNO_3 доводят до 1 л водой);
- 9) раствор №2 (8 г йодата калия KIO_3 и 50 мл HNO_3 концентрированной в 1 л воды);
- 10) HCl – кислота соляная, раствор 1:4;
- 11) KI – калия йодид, раствор 10%;
- 12) Крахмал, раствор;
- 13) $Na_2S_2O_3$ – тиосульфат натрия, раствор 1 N.

Оборудование:

- 1) тигль никелевый,
- 2) керамическая ступка и пестик,
- 3) муфельная печь,
- 4) установка для фильтрования (колба Бунзена с тубусом, водоструйный насос, воронка Бюхнера или стеклянный фильтр с пористым дном №4, силиконовые или резиновые шланги, фильтровальная бумага),
- 5) плитка электрическая,
- 6) установка для титрования (штатив, бюретка),
- 7) чашки фарфоровые 200 мл,
- 8) стаканы 100–400 мл, палочки стеклянные,
- 9) колба коническая 500 мл.

ХОД АНАЛИЗА

1. Гидроксид калия КОН растереть в ступке до мелкого порошка, смешать с навеской материала, содержащего ZrO_2 , и перенести в никелевый тигль.
2. Тигель поместить в муфельную печь и провести сплавление в течение 30 минут при температуре $600-700^{\circ}C$.
3. По окончании плавления тигель вынуть из печи, охладить до комнатной температура и растворить в 30–40 мл горячей азотной кислоты HNO_3 (1:2). Кислоту приливать в тигель небольшими порциями, образующуюся смесь переносить в стеклянный стакан (400 мл). Тигель промыть водой (5 мл), промывную воду присоединить к смеси в стакане.
4. Стакан со смесью прогреть на эклектической плите в течение 10 мин (при температуре около $80^{\circ}C$) до растворения осадка.
5. К полученному раствору прибавляют в качестве коллектора алюминий (6–8 мг), 2 г азотнокислого аммония кристаллического.
6. Раствор охладить до комнатной температуры и добавлять небольшими порциями раствор гидроксида аммония для осаждения гидроксида циркония. Раствор NH_4OH приливать до прекращения образования осадка.
7. Осадок $Zr(OH)_4$ отфильтровать через бумажный фильтр и, не вынимая из воронки, промыть 2–3 раза 2% раствором азотнокислого аммония с добавлением 2–3 капель раствора гидроксида аммония.
8. Бумажный фильтр с осадком перенести в фарфоровую чашку, осторожно снять с него осадок гидроксида циркония стеклянной палочкой, небольшой порцией воды. Бумажный фильтр, очищенный от осадка, удалить, осадок в чашке растворить в 10–20 мл горячей азотной кислоты (1:2).

9. Раствор перенести в чистый стеклянный стакан (200 мл), чашку промыть водой (2–3 мл), промывные воды присоединить к раствору в стакане.

10. К охлажденному раствору прибавить равный объем раствора йодата калия – раствор №1. Выделившийся аморфный осадок $2\text{Zr}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{KIO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ после отстаивания в течение 45–60 мин. отфильтровывать. Если осадок йодата циркония оставляют стоять продолжительное время (на ночь), то он кристаллизуется. Осадок на фильтре промыть 15-20 мл промывной жидкости – р-р №2 небольшими порциями в 3-4 приема.

11. Бумажный фильтр с осадком перенести в фарфоровую чашку, осторожно снять с него осадок гидроксида циркония стеклянной палочкой, небольшой порцией воды. Бумажный фильтр, очищенный от осадка, удалить. К осадку в чашке добавить 20 мл соляной кислоты (1:4) и 10 мл 10% раствора йодида калия. В результате химической реакции выделяется йод.

12. Смесь вместе с осадком полностью перенести в коническую колбу, добавить 1-2 капли раствора крахмала и выделившийся йод титровать раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания раствора. Осадок йодата циркония растворяется в ходе титрования. При этом его следует измельчать стеклянной палочкой.

После окончания титрования рассчитать количество циркония, содержащегося в исходной навеске.

Коэффициент пересчета:

1 мл 0,1 N р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует 0,3378 мг Zr (для аморфного осадка);

0, 21 мг Zr (для кристаллического осадка).

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

I. К любой работе можно приступать только в том случае, если все ее этапы понятны и не вызывают никаких сомнений. При возникновении каких-либо неясностей следует немедленно обратиться к руководителю.

II. В учебных лабораторных помещениях нужно соблюдать следующие правила:

1. Работать только в халате и на отведенном для этой работы месте.
2. Строго выполнять требования инструкции по работе с агрессивными химическими веществами.
3. Отработанные растворы сливать только в специально предназначенные емкости.
4. Для отбора всех видов растворов необходимо использовать стеклянные пипетки с резиновой грушей, автоматические пипетки-дозаторы, либо специально предназначенную для этого мерную посуду.
5. Пользоваться плиткой только с закрытой спиралью.
6. Категорически запрещается выбрасывать в раковину несмешивающиеся с водой жидкости и твердые вещества, а также сильные яды.
7. Категорически запрещается пользоваться реактивами без этикеток или сомнительными.
8. Все работы с пылящими и летучими реактивами следует проводить в вытяжных шкафах.
9. При работе с ядовитыми химическими веществами необходимо обращаться очень аккуратно. Пролитые реактивы следует немедленно и тщательно убрать.
10. Категорически запрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок, спиртовок или электрических приборов.
11. Категорически запрещается использовать посуду, имеющую трещины.
12. В лаборатории запрещается курить, принимать пищу, пить.

13. В учебных химических лабораториях нельзя шуметь, громко разговаривать, производить резкие движения.

14. При выполнении работ с использованием химических реактивов необходимо соблюдать правила личной гигиены. По окончании работ необходимо тщательно вымыть руки с моющими средствами.

Лица, нарушающие данные требования, несут дисциплинарную и административную ответственность.

Литература:

1. Аналитическая химия циркония. – М.: изд. АН СССР, 1966 г.

Подписано к печати «___»_____2004 г.

Формат Бумага

Плоская печать. Усл. печ. л. уч.- изд. л

Тираж экз. Заказ_____ Бесплатно.

ТПУ, 634034. г. Томск, пр. Ленина, 30.