

*Э. П. Гладкая, О. Н. Чудновская*

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ БОРАТОВ ХРОМА И ЖЕЛЕЗА

Литературные сведения по изучению боратов трехвалентного хрома и железа, полученных из водных растворов, весьма немногочисленны. Описаны попытки ряда авторов [1—4] получить бораты хрома и железа, однако только некоторые из них приводят данные об их химическом составе. Согласно Хебберлингу [1], при взаимодействии буры и хромовой соли получается серо-зеленый борат хрома, имеющий состав  $7\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ . Розе [1] при смешивании раствора тетрабората натрия с раствором соли трехвалентного железа получил борат железа, который, по его мнению, отвечает формуле  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . В работе Н. Б. Бурчинской [5] продукты взаимодействия тетрабората натрия и борной кислоты с солью трехвалентного железа выражаются составом  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Отсутствие определенных данных о боратах хрома и железа можно объяснить тем, что при реакциях между солями трехвалентных металлов и боратами щелочных металлов образуются аморфные осадки высокой степени дисперсности, обладающие значительной сорбционной способностью по отношению к другим компонентам системы, вследствие чего искажаются результаты анализа при определении их состава. Кроме того, эти осадки удерживают обычно большие количества воды различных категорий, затрудняющих определение их действительной гидратации. Между тем изучение тонкодисперсных боратов хрома и железа имеет не только теоретическое, но и практическое значение, так как в последнее время их применение в народном хозяйстве резко возрастает.

Нами исследованы продукты реакций между тетраборатами щелочных металлов и солями хрома и железа в растворах по методу индифферентного компонента [6—8]. Этот метод дает возможность преодолеть трудности, возникающие при исследовании тонкодисперсных фаз, и позволяет определить истинный состав соединения.

### Экспериментальная часть

Исходными веществами для синтеза боратов хрома и железа служили 0,2 н. растворы тетраборатов натрия (калия) и нитрата хрома и хлорида железа при эквивалентном соотношении исходных компонентов 1:1. Смешивание растворов проводилось путем медленного добавления раствора нитрата хрома (хлорида железа) в раствор тетрабората натрия (калия). Таким образом обеспечивалось протекание реакции в условиях избытка борат-ионов при pH раствора больше 7. Полученные осадки отделялись от маточного раствора, отжимались, делились на части и помещались в приготовленные растворы индифферентного компонента различных концентраций. В качестве индифферентного компонента бра-

лись азотнокислый натрий (калий) и хлорид натрия (калия). После достижения сорбционного равновесия пробы подвергались анализу [6]. Для анализа использовались одновременно навески жидких и твердых фаз, причем твердые фазы были взяты вместе с частью раствора.

В исследуемой системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O—NaNO}_3$  в качестве индифферентного компонента взят азотнокислый натрий. В жидких фазах определялось содержание индифферентного компонента,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Так как твердая фаза очень мало растворима в воде, содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе практически равно нулю. В твердой фазе определялось содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{NaNO}_3$ . Количественное определение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  проводилось перманганатометрическим методом,  $\text{V}_2\text{O}_5$  — алкалиметрически после отделения борат-ионов. Содержание азотнокислого натрия определялось следующим образом. Растворенные навески твердых фаз пропускались через хроматографическую колонку, где на катионите КУ-2 разделялись борат-ионы, ионы натрия и хрома. Содержание натрия, вымытого из хроматографической колонки 0,1 н. раствором соляной кислоты, определялось argentометрически по хлору [9]. Количество химически связанной воды находилось по разности, из 100 вычиталась сумма процентного содержания всех компонентов системы.

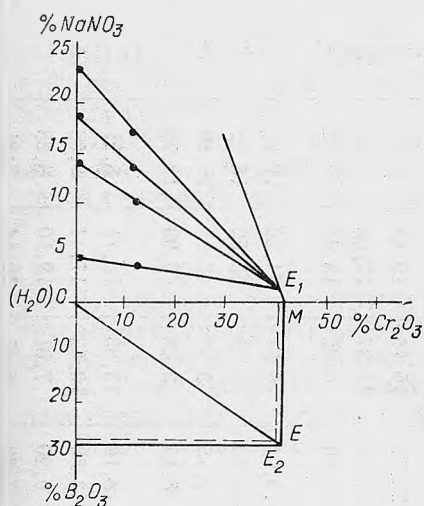


Рис. 1. Рефрактограммы систем:

1 —  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ;  
2 —  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ .

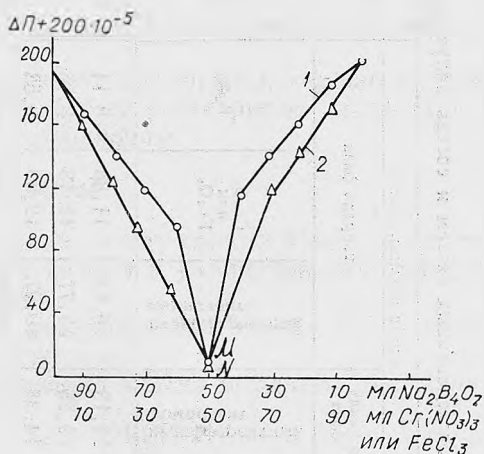


Рис. 2. Диаграмма «состав — состояние — концентрация» системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O—NaNO}_3$ .

По данным анализа (табл. 1) была построена диаграмма «состав — состояние — концентрация» [6], изображенная на рис. 1, где состояние на данное время определяется величиной практически предельной адсорбции индифферентного компонента  $\text{NaNO}_3$ . На диаграмме общая точка пересечения прямых состава остатков  $E_1$  показывает, что в системе достигнута величина практически предельной адсорбции индифферентного компонента, численное значение которой составляет 1,03%. Точка  $E_2$  отвечает содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в твердой фазе с адсорбированным слоем индифферентного компонента. Координаты точки  $E$  выражают истинный состав твердой фазы исследуемого препарата.

Кроме графического способа, состав твердой фазы вычислен путем совместного решения системы уравнений пучка прямых, проходящих через две данные точки и пересекающихся в третьей точке в простран-

Данные анализа исследованных систем и состав полученных боратов хрома и железа

№ системы	Система	Исходные отношения компонентов	Индиферентный компонент	Данные анализа, вес. %				Вычислено по данным анализа, вес. %			Величина адсорбции индиферентного компонента, вес. %	Химическая формула
				жидкая фаза		твердая фаза		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> или Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		
				индиферентный компонент	индиферентный компонент	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> или Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O— —NaNO <sub>3</sub>	1:1	NaNO <sub>3</sub>	23,13	16,67	11,88	8,14	40,98	27,82	31,20	1,03	2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·13H <sub>2</sub> O
				19,25	13,77	12,13	8,16					
				14,38	10,27	12,50	8,53					
				9,90	7,07	12,96	8,75					
2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O— —KNO <sub>3</sub>	1:1	KNO <sub>3</sub>	23,71	16,16	12,49	8,77	36,09	25,72	37,98	2,22	2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O
				18,03	12,37	12,93	9,17					
				10,00	6,92	13,88	9,92					
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O— —NaCl	1:1	NaCl	19,04	6,72	44,20	18,0	65,73	26,47	7,79	1,19	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
				14,60	5,02	45,52	18,02					
				10,75	3,70	46,19	18,12					
				8,16	3,08	45,99	18,90					
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O— —KCl	1:1	KCl	18,16	13,83	18,71	8,21	65,02	27,58	7,37	2,92	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
				13,59	10,63	17,44	6,86					
				9,20	7,31	19,10	6,68					
				7,63	6,45	19,14	7,81					

ве [6]. Полученный графически и вычисленный по уравнениям (см. табл. 1) состав твердой фазы можно выразить формулой  $2Cr_2O_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 13H_2O$ .

Диаграмма системы  $Cr_2O_3—V_2O_5—H_2O—KNO_3$  имеет такой же вид, как и приведенная выше. Ее стехиометрический состав твердой фазы отличается от предыдущей только содержанием химически связанной воды (см. табл. 1).

В исследуемых системах  $Fe_2O_3—V_2O_5—H_2O—NaCl$  и  $Fe_2O_3—V_2O_5—H_2O—KCl$  в качестве индифферентного компонента использовался хлорид натрия (калия). В жидких фазах проб определялось содержание  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$  и индифферентного компонента. В твердых фазах находилось содержание  $V_2O_5$ ,  $NaCl$  ( $KCl$ ). Количество  $NaCl$  ( $KCl$ ) определялось аргентометрически после отделения борат-ионов от железа и натрия на катионите КУ-2. Графическое построение и аналитический расчет этих систем аналогичен предыдущим.

В результате проведенных исследований состав твердой фазы в обеих системах выражается одной и той же формулой  $Fe_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$ .

Таким образом, постоянство отношений  $Cr_2O_3 : V_2O_5$  и  $Fe_2O_3 : V_2O_5$  исследованных твердых фаз позволяет сделать вывод, что в данных условиях образуются химические соединения — бораты хрома и железа.

С полученными результатами совпадают и данные рефрактометрического исследования систем  $Cr(NO_3)_3—Na_2V_2O_7—H_2O$  и  $FeCl_3—Na_2V_4O_7—H_2O$ . На рефрактограмме (рис. 2) видно, что резкий перегиб кривой (точки *M* и *N*) наблюдается в эквивалентных отношениях исходных компонентов.

Исследуемые нами соединения рентгеноаморфны, хорошо растворимы в кислотах и щелочах и практически не растворимы в воде. При высоких температурах подвергаются разложению.

### Выводы

1. Исследованы продукты реакций между солями хрома и железа и тетраборатами щелочных металлов натрия и калия при эквивалентных соотношениях исходных веществ 1:1.

2. Установлено, что продукты реакций представляют собой химические соединения — бораты хрома и железа.

3. Состав исследованных соединений можно выразить формулами:



где  $n = 13, 18$ ;



### Литература

- [1] J. W. Mellor. A comprehensive treat. on inorg. and theoret. chem., 5, L—N-Y, (1946). [2] Gmelins. Handbuch der anorg. chem., 59 Teil, B. Lieferung, 3, Berlin, 1930. [3] М. Б. Щиголь, Н. Б. Бурчинская. Ж. анал. химии, 8, 5, 289 (1952). [4] А. Д. Кешан. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, 1955. [5] Н. Б. Бурчинская. Укр. хим. ж., 30, 2, 177 (1964). [6] В. Ф. Бойко. ЖФХ, 32, 35 (1958). [7] В. Ф. Бойко. ЖОХ, 25, 1259 (1957). [8] В. Ф. Бойко. В сб.: Общая и прикладная химия, 3, 58. Минск, 1970. [9] О. Самуэльсон. Ионнообменные разделения в аналитической химии. М.—Л., 1966.