

В. Ф. Бойко, О. Н. Чудновская

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ОСНОВНЫХ БОРАТОВ ЖЕЛЕЗА

В то время как бораты щелочных, щелочно-земельных металлов изучены достаточно хорошо, а о боратах двухвалентных тяжелых металлов в последнее время также появилось довольно много сведений, литературные данные о боратах трехвалентных металлов, в частности о боратах железа, весьма скудны.

Рядом авторов (Перей, Квертлер, Розенгейм, Лейзер, Розе и др.) [1, 2] описаны попытки получить бораты железа, однако только Розе приводит данные о составе бората, полученного действием избытка буры на раствор соли железа. По его мнению, этот состав отвечает формуле $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или $6\text{Fe}(\text{VO})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$. Другие авторы считают, что при взаимодействии растворов солей железа и боратов щелочных металлов образуются объемистые аморфные осадки переменного состава. М. Б. Щиголь и Н. Б. Бурчинская [3] предложили метод определения трехвалентного железа с помощью раствора буры путем потенциметрического титрования в нейтральной и кислой средах. Они считают, что в процессе титрования до точки эквивалентности образуются соединения состава $\text{Fe}(\text{VO}_2)(\text{V}_2\text{O}_5)$ и $\text{Fe}_2(\text{V}_4\text{O}_7)_3$. При избытке буры комплексы разрушаются с образованием основных солей железа. Этими же авторами получены бораты $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ действием избытка буры на раствор FeCl_3 и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ действием на соль железа эквивалентным количеством буры и избытком борной кислоты [4, 5].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в вопросе о составе боратов железа пока нет определенности. Это можно объяснить тем, что продукты взаимодействия солей железа с боратами щелочных металлов и борной кислотой представляют собой аморфные осадки высокой степени дисперсности.

Как известно, тонкодисперсные твердые фазы обладают большой сорбционной способностью. Вследствие этого определение химического состава тонкодисперсных твердых фаз — весьма трудная задача. Ни одним из методов химического анализа невозможно определить отдельно, какое количество данного компонента входит в состав исследуемой тонкодисперсной фазы стехиометрически и какое количество этого же компонента связано с этой фазой сорбционными силами. Так, например, при получении осадка из раствора соли железа и избытка буры после их смешения можно полагать, что этот объемистый аморфный осадок будет сорбировать значительное количество буры из раствора.

Определить отдельно содержание стехиометрически связанной и адсорбированной буры химическими методами не представляется возможным. Нельзя удовлетворительно решить этот вопрос и при помощи методов физико-химического анализа, основанного на построении диаграммы «состав—свойство». Суть дела в том, что сорбционная способность тонкодисперсных твердых фаз величина переменная, зависящая

от степени их дисперсности и степени упорядоченности отдельных скопленений молекул.

В свою очередь степень дисперсности и степень упорядоченности зависят от способа получения препарата, температуры, рН среды, возраста препарата, способа обработки, предшествующей анализу, и др. Все эти изменения состояния тонкодисперсной фазы неизбежно будут отражаться на всех измеримых свойствах системы, а значит, диаграмма «состав—свойство» будет искажаться и результаты анализа будут в каждом отдельном случае изменяться. Следовательно, для анализа тонкодисперсных твердых фаз диаграмма «состав — свойство» недостаточна; необходимо построение диаграммы «состав — состояние — свойство».

Мы поставили задачу уточнить вопрос о существовании и составе основных боратов железа, образующихся в результате реакции двойного обмена между солями железа и боратами щелочных металлов. Для выполнения этой задачи был использован метод физико-химического анализа, а именно метод индифферентного компонента. Он позволяет построить необходимую диаграмму «состав — состояние — свойство» и тем самым успешно преодолеть затруднения, возникающие при исследовании тонкодисперсных фаз [6, 7].

К 0,2 н. раствору тетрабората натрия медленно, по каплям добавлялся 0,2 н. раствор FeCl_3 при постоянном перемешивании. Эквивалентное отношение $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ к FeCl_3 было равно 4:1. Такой избыток тетрабората натрия взят для создания щелочной среды (рН ≈ 9), а также для обеспечения постоянства рН во время протекания реакции.

Полученный объемистый аморфный осадок после отстаивания отфильтровывался при разрежении, а затем для лучшего отделения от маточного раствора отжимался под прессом. Затем осадок отмывался от избытка буры 10%-ным раствором хлористого натрия, взятым в качестве индифферентного компонента.

Полученный препарат делился на части и погружался в растворы индифферентного компонента NaCl различных концентраций. Пробы выдерживались некоторое время для установления сорбционного равновесия, а затем подвергались анализу. Для анализа из каждой пробы брались одновременно навески жидкой и твердой фаз вместе с приставшей к ней частью жидкой фазы-остатка. В пробах жидкой фазы определялось содержание индифферентного компонента NaCl , а также других компонентов B_2O_3 и Fe_2O_3 . Содержание двух последних оказалось весьма незначительным, поскольку препарат практически не растворим в воде. Твердая фаза растворялась в 6 н. азотной кислоте и в аликвотных частях раствора определялось содержание индифферентного компонента NaCl , второго компонента Fe_2O_3 и третьего — B_2O_3 . Содержание воды находилось путем вычитания из 100 суммы процентного содержания всех других компонентов, находящихся в системе; количество NaCl определялось объемным методом по Морю; содержание железа — осаждением NH_4OH с последующим промыванием, прокаливанием и взвешиванием в виде Fe_2O_3 , а B_2O_3 — титрованием NaOH в присутствии маннита по фенолфталеину. Так как определению содержания B_2O_3 в пробе после осаждения железа мешают аммонийные соли, то оно находилось из другой аликвотной части раствора после отделения в ней железа на катионите КУ-2.

Полученные данные анализа приведены в табл. 1. По этим данным строилась диаграмма «состав — состояние — концентрация», где состояние твердой фазы в системе на данное время выражено величиной практически предельной адсорбции индифферентного компонента NaCl .

На верхнюю часть диаграммы — плоскость OXY — нанесены точки C_1, C_2, C_3, C_4 , выражающие процентное содержание индифферентного

Данные анализа системы (индифферентный компонент)

№ пробы	Данные анализа, %						Вычислено по данным анализа, %			Величина предельной адсорбции индифферентного компонента, %	Возраст препарата, месяцы	Состав твердой фазы
	Жидкая фаза			Твердая фаза (остаток)			Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₃	H ₂ O			
	индифферентный компонент	V ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	индифферентный компонент	V ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃						
1	20,08	Следы	Следы	11,2	10,8	37,3						
2	15,3	»	»	10	10,05	35,4	60,6	17,2	22,12	6,73	1	
3	10,2	»	»	7,9	10,4	36,7						
4	5,5	Следы	Следы	4,2	9,6	41,6						
1	19,3	Следы	Следы	11,8	9,33	32,17						
2	14,78	»	»	9,25	10,1	34,7	65,6	18,9	15,35	4,74	4	
3	10,5	»	»	7,5	9,27	31,95						
4	6,5	»	»	3,43	10,54	35,6						3Fe ₂ O ₃ ·2V ₂ O ₅ ·nH ₂ O

компонента NaCl в жидких фазах и содержание NaCl и F₂O₃ в остатках каждой пробы (точки F₁, F₂, F₃, F₄). Через точки состава жидких фаз и остатков проводились прямые состава остатков. Эти прямые пересекаются в одной общей точке E₁. Общая точка пересечения прямых состава остатков указывает на наличие в исследуемой системе F₂O₃—V₂O₃—H₂O—NaCl химического соединения, а также свидетельствует о том, что в системе достигнута величина практически предельной адсорбции индифферентного компонента.

Исключение составляет проба с 5% NaCl. Здесь из-за малой концентрации NaCl предельная адсорбция не достигнута (прямая не проходит через точку E₁). На нижнюю часть диаграммы — плоскость OXY — наносились точки, выражающие содержание V₂O₃ и F₂O₃ в

остатках (точки F₁, F₂, F₃ и F₄). Из точки O через точки, выражающие содержание V₂O₃ и Fe₂O₃ в остатках, проводилась прямая до пересечения ее с прямой, проведенной из точки E₁ параллельно оси ординат в точке E₂. Координаты точки E₂ показывают количество V₂O₃ и Fe₂O₃ в твердой фазе, содержащей сорбционный слой NaCl.

Для нахождения истинного состава твердой фазы графическим способом из точки y, отвечающей 100% индифферентного компонента NaCl, через точку E₁ проводилась прямая до пересечения ее с осью абсцисс в точке M. Из точки M опускался перпендикуляр до пересечения его с прямой, проведенной из начала координат через точки, выражающие содержание V₂O₃ и F₂O₃ в остатках, в точке E. Координаты точки E и дают истинное содержание F₂O₃ и V₂O₃ в исследуемой твердой фазе.

Состав твердой фазы можно найти также путем аналитического расчета по данным анализа. Это достигается решением системы уравнений пучка прямых, проходящих через две данные точки и пересекающихся в третьей общей точке в пространстве [7].

Уравнение первой прямой:

$$\frac{X - X_1}{X_2 - X_1} = \frac{Y - Y_1}{Y_2 - Y_1} = \frac{Z - Z_1}{Z_2 - Z_1};$$

Уравнение второй прямой:

$$\frac{X - X'_1}{X'_2 - X'_1} = \frac{Y - Y'_1}{Y'_2 - Y'_1} = \frac{Z - Z'_1}{Z'_2 - Z'_1},$$

где x, y, z — процентное содержание второго (Fe_2O_3), третьего (B_2O_3) и индифферентного компонентов в исследуемой твердой фазе;

x_1 и x'_1 — содержание второго (Fe_2O_3) компонента в жидкой фазе первой и второй проб;

y_1 и y'_1 — содержание третьего (B_2O_3) компонента в жидкой фазе первой и второй проб;

z_1 и z'_1 — содержание четвертого (NaCl) компонента в жидкой фазе обеих проб;

x_2 и x'_2, y_2 и y'_2, z_2 и z'_2 — содержание соответственно второго (Fe_2O_3), третьего (B_2O_3) и четвертого (NaCl) компонентов в остатке.

Содержание первого компонента — воды — равно 100 — $(X+Y+Z)\%$. Анализ исследуемого препарата был повторен через три месяца. Все определения производились методами, указанными выше. Данные анализа приведены в табл. 1.

Диаграмма «состав — состояние — концентрация», построенная по данным анализа, принадлежит к тому же типу, который изображен на рис. 1. Так же имеет место пересечение прямых состава остатков в одной общей точке, свидетельствующей о существовании в системе индивидуального химического соединения — бората железа с тем же отношением между компонентами B_2O_3 и Fe_2O_3 . Отличается диаграмма лишь значениями координат, характеризующих изменение состояния твердой фазы в процессе ее старения.

Диаграмма «состав — состояние — свойство», построенная по данным анализа системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O—NaCl}$, а также аналитический расчет, произведенный по этим данным, показывают, что в исследованной системе твердой фазой является индивидуальное химическое соединение — основной борат железа.

Отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:B}_2\text{O}_3$ в молях постоянное и равно 3:2. Вычисленный состав соответствует химической формуле $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Величина практически предельной адсорбции NaCl , равная 6,73%, свидетельствует об очень высокой степени дисперсности твердой фазы. Это обуславливает и высокую степень ее гидратации.

Второй анализ этой же системы был произведен через три месяца после первого. Диаграмма, построенная по его данным, и расчет также показывают, что твердой фазой в системе является борат железа. Молярное отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:B}_2\text{O}_3$ за этот промежуток времени осталось прежним — 3:2, но изменилась степень гидратации.

Состав твердой фазы выражается формулой $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Потеря части стехиометрически связанной воды объясняется уменьшением степени дисперсности твердой фазы, которое произошло за три месяца в процессе ее старения. Величина предельной адсорбции уменьшилась с 6,73 до 4,74%.

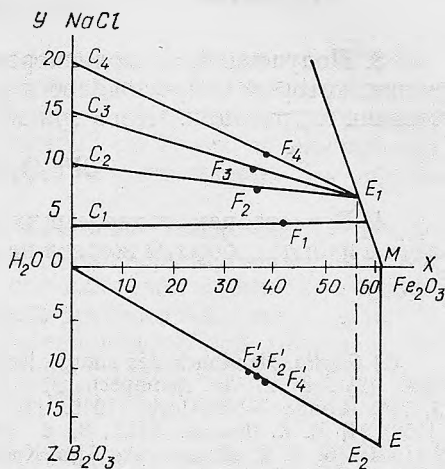


Рис. 1. Диаграмма «состав—состояние—концентрация» системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O—NaCl}$.

Изменение степени гидратации, обусловленное изменением степени дисперсности, наблюдалось нами и у других тонкодисперсных боратов [8, 9]. Найденный состав основного бората железа ранее в литературе не описан.

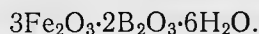
Выводы

1. При взаимодействии солей трехвалентного железа с боратами щелочных металлов в растворах образуются аморфные основные бораты железа.

2. Борат железа, полученный при смешении растворов FeCl_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в избытке буры, равном 4:1 эквивалентов, отвечает формуле



3. Полученный тонкодисперсный борат подвергается процессу старения, который сопровождается уменьшением степени дисперсности и степени гидратации. Через три месяца состав его соответствует формуле



4. В растворах, содержащих бораты щелочных металлов и соли железа в избытке, бораты железа не образуются.

Литература

- [1] *Gmelin*. Handbuch der anorganische chemie Auf, 8, Teil 59 (B), 479. Berlin, 1930. [2] *J. W. Mellor*. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry 5, 140, London—New-York, 1946. [3] *М. Б. Щиголь, Н. Б. Бурчинская*. ЖАХ, 7, 5 (1952). [4] *М. Б. Щиголь*. ЖНХ, 8, 6, (1963). [5] *Н. Б. Бурчинская*. Укр. хим. ж., 30, 2 (1964). [6] *П. Т. Данильченко*. Изв. Крымск. пед. ин-та, 12, 5 (1947). [7] *В. Ф. Бойко*. ЖФХ, 32, 1 (1956). [8] *В. Ф. Бойко*. В сб.: Химия боратов. Рига, 1953. [9] *В. Ф. Бойко*. ЖНХ, 2, 2 (1957).