

В. Ф. Бойко, Т. А. Братолобова

ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНЫХ БОРАТОВ НИКЕЛЯ ПО МЕТОДУ ИНДИФФЕРЕНТНОГО КОМПОНЕНТА II

Литературные сведения о боратах никеля противоречивы, на что указывалось ранее одним из авторов [1]. В той же работе приведены данные о составе тонкодисперсного бората никеля, полученного в результате реакции двойного обмена между хлоридом никеля и тетраборатом натрия в растворе с молярным отношением $\text{NiO}:\text{B}_2\text{O}_3=1:4$ и исследованного по методу индифферентного компонента [2, 3]. Цель данной работы — дальнейшее изучение боратов никеля, полученных в более широком интервале мольных отношений смешиваемых растворов. Кроме тетрабората натрия, в качестве исходного раствора взят также тетраборат калия. Наряду с этим поставлена задача на примере этих объектов исследования показать дальнейшее развитие метода индифферентного компонента.

Для получения исследуемых препаратов готовились растворы хлорида никеля, тетрабората натрия и тетрабората калия 0,2 н. концентрации. Они смешивались путем медленного (по каплям) добавления хлорида никеля в раствор тетрабората натрия (калия). Этим путем обеспечивалось протекание реакции в условиях избытка борат-ионов при pH раствора больше 7. Молярные отношения $\text{NiO}:\text{B}_2\text{O}_3$ в опытах варьировались 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. В результате смешения образовывались хлопьевидные, объемистые осадки, медленно оседающие на дно сосуда.

Были также сделаны попытки получить продукты реакции в условиях избытка NiCl_2 , однако в этих случаях осадки не выпадали.

После отстаивания осадки отфильтровывались под вакуумом и для лучшего отделения их от маточного раствора отжимались прессованием.

Полученные препараты делились на части и помещались в приготовленные растворы индифферентного компонента различных концентраций. В качестве индифферентных компонентов были взяты хлорид натрия для систем с тетраборатом натрия и хлорид калия для систем с тетраборатом калия. Целесообразность выбора этих веществ в качестве индифферентных компонентов диктовалась тем, что: 1) хлориды натрия и калия являются продуктами реакций двойного обмена, протекающих в смешиваемых растворах; 2) использование этих же веществ в качестве индифферентных компонентов не увеличивает общего числа компонентов в системах и не усложняет проведение анализа.

Приготовленные таким путем пробы выдерживались некоторое время (от суток до двух недель) для установления сорбционного равновесия, после чего подвергались анализу. Для этого из каждой пробы одновременно брались навески жидких и твердых фаз, причем навески твердых фаз отбирались вместе с частью пропитывающего их маточного раствора. В жидких фазах определялось содержание индифферентных компонентов (NaCl или KCl) аргентометрически и тетрабората натрия (калия) титрованием щелочью в присутствии маннита. В твер-

дых фазах определялось содержание индифферентного компонента (NaCl или KCl), содержание NiO , количество V_2O_3 , входящее в состав бората никеля, и общее количество V_2O_3 . Отобранные навески твердых фаз, пропитанные маточным раствором, содержат как количество V_2O_3 , входящее непосредственно в стехиометрический состав бората никеля, так и количество V_2O_3 , содержащееся в пропитывающей твердую фазу растворе. Раздельное определение V_2O_3 и определение NiO осуществлялось следующим образом: вначале навески твердых фаз, растворенные в HNO_3 , пропускались через хроматографическую колонку, где на катионите КУ-2 проводилось разделение никеля, натрия и V_2O_3 . В растворе после отделения ионов натрия (калия) общее содержание V_2O_3 находилось титрованием щелочью в присутствии маннита.

Содержание натрия (калия), вымытого из хроматографической колонки 0,08 н. раствором соляной кислоты, определялось аргентометрически по хлору после выпаривания аликвотных долей элюента. По найденному количеству натрия (калия) рассчитывалось содержание тетрабората, пропитывающего твердую фазу, и по разности вычислялось содержание V_2O_3 , входящее в состав бората никеля. Количество NiO определялось трилометрически. По данным анализа (табл. 1, 2) строились диаграммы «состав — состояние — концентрация». В качестве примера рассматривается диаграмма системы № 1: $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaCl}$ (рис. 1, табл. 1).

Эта диаграмма представляет собой ортогональные проекции точек состава на горизонтальную и вертикальную плоскости пространственной фигуры пятикомпонентной системы [3]. На плоскость UOX нанесены точки, отвечающие процентному содержанию индифферентного компонента (NaCl) и содержанию второго компонента (NiO) в жидкой и твердой фазах. Поскольку твердая фаза очень мало растворима в воде, содержание NiO в жидкой фазе практически равно нулю. Через точки состава жидких и твердых фаз проведены прямые, пересекающиеся в одной точке E_1 . Положение точек E_1 отвечает содержанию NiO в твердой фазе, на поверхности которой находится адсорбционный слой других компонентов системы. Кроме того, ордината точки E показывает величину адсорбции индифферентного компонента (NaCl). Как следует из диаграммы (рис. 1), адсорбция индифферентного компонента в данном случае имеет отрицательное значение. Это значит, что поверхность твердой фазы в этой системе блокирована не индифферентным компонентом, а другим, содержащимся в жидкой фазе, в данном случае тетраборатом натрия. Индифферентный компонент (NaCl) в этих условиях не в состоянии вытеснить тетраборат натрия с поверхности твердой фазы и создать на этой поверхности свой адсорбционный слой. Тем не менее раньше было показано [3], что и в таких случаях возможно определить состав твердой фазы. Эта возможность была экспериментально проверена в данном исследовании.

На плоскости $OXYZ$ нанесены точки, отвечающие процентному содержанию второго (NiO) и третьего (V_2O_3) компонентов в жидкой и твердой фазе. Поскольку твердая фаза нерастворима, то содержание V_2O_3 , входящего в состав бората, в жидкой фазе практически равно нулю, и проекции прямых, проведенных через точки состава, представляют собой одну линию, проходящую через начало координат (точку O). Из точки E_1 опускаем перпендикуляр до пересечения его с прямой, проходящей через точки состава второго (NiO) и третьего (V_2O_3) компонентов. Полученная точка E_2 отвечает содержанию второго и третьего компонентов в твердой фазе (на поверхности которой находится адсорбционный слой других компонентов системы). Для нахождения содержания четвертого компонента ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) используем одну из свободных

Таблица 1

Данные анализа системы $\text{NiO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaCl}$

Отношения объемов 0,2 н. растворов хлорида никеля и тетрабората натрия	рН маточного раствора	№ пробы	Жидкая фаза, %		Твердая фаза, %				Вычислено по данным анализа, %			Величина предельной адсорбции индифферентного компонента NaCl, %	Состав твердой фазы
			NaCl	$\text{N}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NaCl	NiO	B_2O_3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NiO	B_2O_3	H_2O		
1:4	9,0	1	24,25	0,20	15,19	14,03	12,50	3,96	42,09	38,04	18,87	-2,17	$\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		2	19,26	0,22	12,12	13,39	11,74	3,98					
		3	15,84	0,24	9,29	14,86	12,65	4,03					
		4	10,52	0,25	5,59	15,48	12,92	4,10					
1:3	8,78	1	21,81	0,21	13,98	13,21	11,63	3,38	42,39	37,58	20,03	-1,16	$\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		2	17,25	0,23	10,85	13,54	12,18	3,02					
		3	13,72	0,24	8,24	14,16	12,57	3,31					
		4	10,20	0,24	6,09	14,08	12,36	3,40					
1:2	8,64	1	24,09	0,21	15,65	13,42	11,89	2,51	42,06	37,67	20,27	-0,58	$\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		2	19,89	0,21	12,37	14,30	12,69	2,39					
		3	15,54	0,23	9,58	14,45	12,91	2,40					
		4	11,20	0,26	0,65	12,28	13,51	2,57					
1:1	7,70	1	23,41	—	15,45	15,81	12,47	—	42,48	37,57	19,94	+0,62	$\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		2	19,89	—	12,91	16,06	13,24	—					
		3	14,13	—	8,86	17,07	13,60	—					
		4	9,86	—	6,13	17,76	14,04	—					

Данные анализа системы $\text{NiO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{KCl}$

Отношение объемов 0,2 н. растворов хлорида никеля и тетрабората калия	рН маточного раствора	№ пробы	Жидкая фаза, %		Твердая фаза, %				Вычислено по данным анализа, %			Величина предельной адсорбции индифферентного компонента KCl, %	Состав твердой фазы	
			KCl	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	KCl	NiO	B_2O_3	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NiO	B_2O_3	H_2O			
1:4	9,07	1	23,43	0,52	14,59	12,72	10,87	6,15	43,06					
		2	19,11	0,54	11,67	12,94	10,02	6,40						
		3	15,82	0,58	9,61	13,41	11,23	6,65	43,06	36,58	20,36	-1,19	$\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
		4	10,36	0,57	6,15	13,70	11,81	6,38						
1:3	8,80	1	20,02	0,58	12,14	14,05	11,53	6,13						
		2	15,12	0,56	9,09	14,20	11,67	5,91	43,97	37,09	18,94	-0,58	$\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
		3	10,33	0,61	6,17	14,02	12,03	5,74						
1:2	8,69	1	23,64	0,59	14,26	15,03	12,66	4,54						
		2	19,51	0,51	11,81	15,11	12,93	4,81	43,61	36,80	19,59	-0	$\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
1:1	7,76	1	23,92	—	15,48	15,17	12,72	—						
		2	20,01	—	12,61	16,21	13,40	—	44,05	37,02	18,93	+0,23	$\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
		3	10,97	—	6,98	16,54	14,13	—						

плоскостей диаграммы, например плоскость XOY , на которую наносим точки состава второго (NiO) и четвертого ($Na_2B_4O_7$) компонентов в жидкой и твердой фазе. С этой целью на оси X откладываем известное содержание второго компонента (NiO), взятое из координат точки E_1 , и получаем точку M_1 . Из этой точки восстанавливаем перпендикуляр до пересечения его с прямой, проходящей через точки состава четвертого

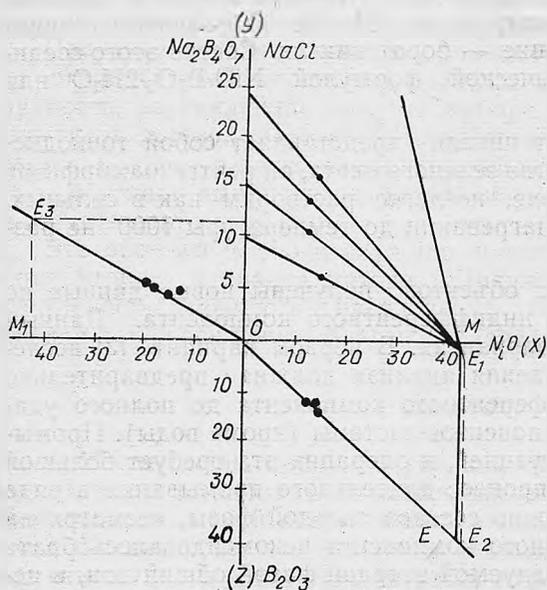


Рис. 1. Диаграмма «состав—состояние—концентрация» системы $NiO-B_2O_3-H_2O-Na_2B_4O_7-NaCl$.

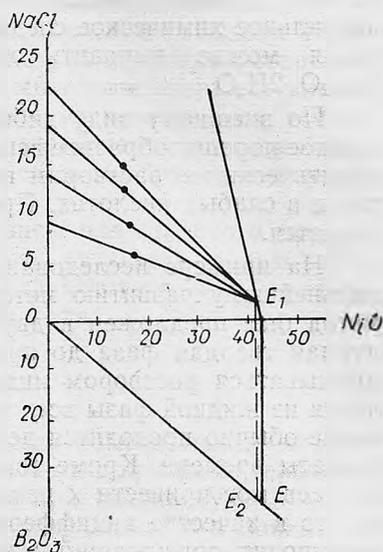


Рис. 2. Диаграмма «состав — состояние — концентрация» системы $NiO-B_2O_3-H_2O-NaCl$.

($Na_2B_4O_7$) и второго (NiO) компонентов в точке E_3 . Эта точка соответствует содержанию четвертого ($Na_2B_4O_7$) и второго (NiO) компонентов в твердой фазе. Содержание первого компонента (H_2O) находим по разности

$$H_2O\% = 100 - (NiO\% + B_2O_3\% + Na_2B_4O_7\% - NaCl\%).$$

Так как индифферентный компонент ($NaCl$), а также четвертый компонент ($Na_2B_4O_7$) не входят стехиометрически в состав твердой фазы, то, исключая их количество, путем пересчета находим процентное содержание первого (H_2O), второго (NiO) и третьего (B_2O_3) компонентов и тем самым определяем истинный состав твердой фазы. Состав исследуемой твердой фазы находился также путем аналитического расчета [3]. Математическая обработка результатов в отличие от предложенной ранее проводилась с применением метода наименьших квадратичных отклонений [4].

Диаграммы систем № 2 $NiO-B_2O_3-H_2O-Na_2B_4O_7-NaCl$ и № 3 $NiO-B_2O_3-H_2O-K_2B_4O_7-KCl$ имеют такой же вид, как и приведенная выше.

В системах № 4 $NiO-B_2O_3-H_2O-NaCl$ и № 5 $NiO-B_2O_3-H_2O-KCl$ исходные растворы хлорида никеля и тетрабората натрия (калия) смешивались в эквивалентных количествах. В смешанных растворах не содержалось избытка тетраборатов. Поэтому адсорбция индифферентных компонентов ($NaCl$ и KCl) в этих системах имеет положительное значение, как это показано на диаграмме рис. 2.

Полученные данные анализа исследованных систем показывают, что твердая фаза в них имеет постоянный состав, который можно выразить химической формулой $\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 1 и 2).

Постоянство стехиометрического состава исследованных твердых фаз, полученных в различных условиях (разные молярные отношения растворов исходных продуктов, разные исходные вещества, разные индифферентные компоненты), позволяет сделать вывод, что в результате реакций двойного обмена в растворах между солями никеля и тетраборатами щелочных металлов в интервале $\text{pH} = 7,6-9$ образуется индивидуальное химическое соединение — борат никеля. Состав этого соединения можно выразить химической формулой $\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NiB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По внешнему виду диборат никеля представляет собой тонкодисперсное порошкообразное вещество зеленого цвета, он рентгеноаморфный, практически не растворим в воде, но легко растворим как в сильных, так и в слабых кислотах. При нагревании до температуры 1000° не разлагается.

На примере исследованных объектов получены новые данные по дальнейшему развитию метода индифферентного компонента. Данный метод был предложен в двух вариантах. В первом варианте [3] исследуемая твердая фаза до проведения анализа должна предварительно промываться раствором индифферентного компонента до полного удаления из жидкой фазы всех компонентов системы (кроме воды). Промывание обычно проводится декантацией, и операция эта требует большой затраты времени. Кроме того, процесс длительного промывания в ряде случаев мог привести к изменению состава твердой фазы, несмотря на то что в качестве индифферентного компонента рекомендовалось брать электролит, содержащий с исследуемой твердой фазой общий ион, в целях предупреждения процесса гидролиза.

Для устранения этих затруднений был предложен второй вариант метода: полученная твердая фаза не отмывалась от других компонентов системы, а сразу после отделения от маточного раствора погружалась в растворы индифферентного компонента. После установления сорбционного равновесия системы подвергались анализу [5, 6].

Однако как в первом, так и во втором варианте метода основной задачей, которая ставилась перед индифферентным компонентом, было вытеснение им из адсорбционного слоя твердой фазы всех остальных компонентов системы и блокирование по отношению к ним этой поверхности. Ранее, на примерах исследования перекисных соединений цинка, кадмия и других объектов [7, 8], было показано, что при наличии в жидкой фазе системы нескольких компонентов положительная адсорбция индифферентного компонента, блокирующего поверхность твердой фазы, неизбежно вызовет отрицательную адсорбцию других компонентов системы.

В данной работе экспериментально проверен случай, когда введенный в систему индифферентный компонент не может вытеснить других компонентов с поверхности твердой фазы, и она остается блокированной (полностью или частично) другим компонентом системы. Адсорбция индифферентного компонента в этом случае будет иметь отрицательный знак. Как показывают результаты исследования, это обстоятельство не препятствует определению состава исследуемой твердой фазы. Таким образом, блокада поверхности твердой фазы индифферентным компонентом оказывается необязательной. Необходимо только, чтобы величина адсорбции индифферентного компонента независимо от ее знака была практически предельной, т. е. чтобы дальнейшее увеличение концентрации индифферентного компонента в жидкой фазе не изменяло ве-

личины его адсорбции. Полученные выводы подтверждаются анализом четырехкомпонентных систем $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaCl}$ и $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{KCl}$ (см. табл. 1 и 2), где при отсутствии в жидких фазах избытка тетраборатов адсорбция индифферентных компонентов имеет положительный знак, а найденный состав твердой фазы тот же самый. Полученные данные подтверждаются также исследованием, проведенным ранее по первому варианту метода [1], где твердая фаза отмывалась от других компонентов системы до полного их удаления, а определение ее состава привело к той же формуле дибората никеля.

Практическая возможность определения состава твердой фазы при отрицательной адсорбции индифферентного компонента устраняет трудности, возникающие при его выборе. В многокомпонентных системах, где в жидкой фазе присутствует несколько компонентов, выбор такого вещества в качестве индифферентного компонента, которое было бы в состоянии вытеснить из адсорбционного слоя все другие, становится весьма затруднительным.

Это обстоятельство и служило препятствием для широкого применения второго варианта метода. Полученные результаты показывают возможность успешного преодоления этого препятствия, что в значительной мере расширяет область применения метода.

Выводы

1. Исследованы продукты реакций двойного обмена между хлоридом никеля и тетраборатами щелочных металлов в широких интервалах объемных отношений смешиваемых растворов при температуре 20—25°.

2. Установлено, что продукты реакции, полученные в эквивалентном отношении и в избытке тетраборатов щелочных металлов ($\text{pH} = 7,7-9,0$), представляют собой индивидуальное химическое соединение — борат никеля, состав которого можно выразить формулой $\text{NiO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Изменение объемных отношений исходных растворов хлорида никеля и тетраборатов щелочных металлов при сохранении избытка тетраборатов не изменяет состава образующегося бората никеля.

3. На примере исследования тонкодисперсных боратов никеля показано дальнейшее развитие метода индифферентного компонента. Состав тонкодисперсной твердой фазы может быть найден и при введении в систему индифферентного компонента, который не вытесняет других компонентов с поверхности твердой фазы. В таком случае его адсорбция будет иметь отрицательный знак, что не препятствует решению вопроса о составе исследуемой твердой фазы. Последнее обстоятельство значительно упрощает задачу выбора вещества для применения его в качестве индифферентного компонента и расширяет область применения метода.

4. Получен новый тип диаграмм «состав — состояние — концентрация» систем, состоящих из пяти компонентов.

Литература

- [1] В. Ф. Бойко. ЖФХ, 32 (1958). [2] П. Т. Данильченко. Изв. Крымск. пед. ин-та, 12 (1947). [3] В. Ф. Бойко. ЖФХ, 32, 35 (1958). [4] Б. П. Демидович, И. А. Марон, В. В. Шукелев. Численные методы анализа. М., 1967. [5] В. Ф. Бойко. VIII менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция коллоид. химии. М., 1959. [6] В. Ф. Бойко. В сб.: Общая и прикладная химия, 3, 58. Минск, 1972. [7] В. Ф. Бойко. Научный докл. высшей школы. Химия и хим. технология, 1 (1959). [8] В. Ф. Бойко. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 4, 2, 171 (1961). [9] В. Ф. Бойко. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 5, 3 (1962).