

546

У-84

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

546.72

На правах рукописи

ЧУДНОВСКАЯ Ольга Наумовна

УДК 546.72 273+536.722

СИНТЕЗ И ТЕРМОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ БОРАТОВ ЖЕЛЕЗА (III)

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Минск - 1983

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного
Знамени технологическом институте им. С.М.Кирова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
БАЕВ А.К.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
ШВАРЦ Е.М.

кандидат химических наук, доцент
ТИКАВЫЙ В.Ф.

Ведущее предприятие - Латвийский государственный универси-
тет им. П.Стучки, г.Рига.

Защита диссертации состоится "18" мая 1983 г.

в 14⁰⁰ часов на заседании Специализированного совета
К-056.01.04 в Белорусском технологическом институте имени
С.М.Кирова (220630 г. Минск, ул.Свердлова, д. 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ
им. С.М.Кирова (Минск, ул.Свердлова, д.13а).

Автореферат разослан " " _____ 1983 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат технических наук
д о ц е н т

Е.М. Дятлова

Дятлова Е.М.

Актуальность работы. В последние годы интенсивно развивается химия соединений бора. Расширение исследований в этой области вызвано разработкой перспективных решений синтеза борорганических соединений, стимулирующих рост растений, потребностями ракетной техники в борановых горючих, применением боратов в качестве антипиренов, основы лимнофоров, в производстве каучуков, микроудобрений, в лакокрасочной, керамической, текстильной промышленности и др.

Использование боратов в народном хозяйстве требует расширения работ по синтезу новых соединений этого класса и всестороннего изучения их свойств. Кроме того, для изыскания способов извлечения бора из борсодержащих рассолов и обросных вод промышленности необходимо детальное исследование условий получения труднорастворимых боратов и, в частности, боратов железа (III), что представляет собой научную основу технологии извлечения боратного сырья. В настоящее время изучены только высокотемпературные ортобораты железа (III).

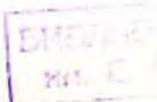
В теоретическом отношении бораты железа (III) представляют интерес с точки зрения расширения знаний о многообразии гидратных форм боратов тяжелых металлов, химизме их образования, превращении одних форм в другие, структуре, образовании новых соединений при дегидратации, термодинамических характеристиках.

Определение условий получения боратов железа позволит далее расширить пляду ещё не изученных боратов тяжелых металлов.

Цель работы. Разработка условий получения, синтез, идентификация и установление теплот образования боратов железа (III).

Научная новизна работы. Впервые в исследовании труднорастворимых солей слабых кислот и слабых оснований применен метод высокочастотного титрования и разработана методика изучения состава боратов тяжелых металлов в водных и ацетон-водных средах без выделения твердых фаз из растворов. Полученные результаты позволили найти условия осаждения индивидуальных боратов железа и предсказать их химические формулы. Разработанная методика изучения состава боратов методом высокочастотной кондуктометрии позволяет количественно определять катионы 3d-элементов (Cr^{3+} , Zn^{2+}) четвертого периода, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} осаждением их 0,2 н. раствором тетрабората калия (натрия) с последующим титрованием твердых фаз раствором соляной кислоты.

На основании данных методов высокочастотной кондуктомет-



рии и индифферентного компонента с использованием реакции обмена между тетраборатом калия и хлоридом железа впервые синтезированы кристаллический тетраборат железа, аморфные диборат железа и бораты гидроксожелеза.

Определены условия перехода аморфного дибората железа в кристаллические соединения. Впервые синтезированы с использованием этих условий кристаллические тетраборат железа и тетраборат калия - железа. Полученные соединения расширяют плеяду кристаллических боратов и представляют интерес с точки зрения их структуры и состава.

С использованием калориметрии растворения впервые определены теплоты образования тетрабората железа (III), дибората железа, дибората гидроксожелеза, метабората дигидроксожелеза из бинарных компонентов и рассчитаны на их основе стандартные энтальпии образования указанных четырех боратов железа. Данные пополняют банк термодинамических характеристик боратов железа.

Полумпирическими методами расчета оценены значения абсолютных энтропий четырех боратов железа. Предложен формульный состав новых боратов полимерного характера, образующихся при термической дегидратации тетрабората и дибората железа (III).

Практическая ценность работы. Разработанные методики синтеза кристаллических боратов железа могут быть использованы для расширения плеяды кристаллических боратов, катионы которых близки по свойствам (ионный потенциал, гидролизуемость или IP соответствующих гидроксидов) к железу (III).

Условия получения гидратных форм боратов железа обосновывают возможность извлечения борат-ионов из промышленных рассолов с содержанием $H_2BO_3 \geq 2,4\%$.

Тетраборат, диборат железа и продукты их термического разложения рекомендуются для использования в качестве надглазурных красок (в смеси со свинцовыми флюсами) по фаянсу и фарфору.

Апробация работы. Работа, отдельные этапы работы докладывались и обсуждались на семинарах кафедры аналитической химии БТИ им. С.М.Кирова, научно-технических конференциях этого института в 1976, 1978, 1979, 1981 гг., на II конференции по аналитической химии Прибалтийских республик, ЕССР и Калининградской области (Рига, 1976 г.), на VIII Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике (Иваново, 1979 г.), на

У Всесоюзном совещании по химии кислородных соединений бора (Рига, 1981 г.).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 9 работ.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографии из 170 наименований, приложения. Изложена на 209 страницах машинописного текста, включая перечень литературы, приложение, 32 рисунка, 27 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы рассмотрены вопросы состояния ионов бора в водных растворах, синтеза боратов тяжелых металлов, исследования тонкодисперсных фаз.

На основании анализа литературных сведений обосновывается возможность получения боратов железа в слабощелочной среде и необходимость изучения тонкодисперсных соединений методами высокочастотной кондуктометрии и индифферентного компонента.

Условия получения боратов железа. Для доказательства возможности получения индивидуальных боратов железа реакцией обмена между тетраборатом калия (натрия) и солями железа изучен состав одиннадцати боратов тяжелых металлов, в том числе боратов алюминия, с использованием высокочастотного титрования по методу вытеснения слабых кислот из их солей. В качестве исходных веществ взяты 0,2 н. растворы тетрабората калия (натрия) и солей металлов. Процесс осаждения проводился непосредственно в ячейке для титрования путем медленного прибавления раствора соли металла к тетраборату калия (натрия) при постоянном перемешивании.

Выпавшие осадки титровались в маточном растворе на титриметре ТВИ 61. Титрантом служил 0,5 М раствор *HCl*, содержащий 70% по объему ацетона. Точки эквивалентности находились графически. Интерпретация кривых титрования производилась на основании брутто формул известных боратов, предполагаемой формы борат-ионов в исходном растворе тетрабората калия (натрия) и их рекомбинации под влиянием солей металлов. Данные титрования показали, что бораты Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} соответствуют химической формуле $M(BO_2)_2 \cdot nH_2O$ (ПР гидроксидов этих элементов больше 10^{-18}).

На кривых титрования боратов меди, алюминия, хрома (III), железа (III) наблюдаются две точки эквивалентности (II гидроксидов трехвалентных элементов и меди (II) меньше 10^{-18}). Их состав, в соответствии с результатами титрования, отвечает формулам:
 $Cu \cdot 2HBO_2 \cdot nH_2O$; $Al(OH)_2BO_2 \cdot nH_2O$; $Cr \cdot OH(BO_2)_2 \cdot nH_2O$; $Fe(OH)_2BO_2 \cdot nH_2O$

Бораты железа (III), алюминия, хрома, полученные из ацетон-водных растворов тетрабората калия (натрия) и солей этих металлов, титруются с одной точкой эквивалентности, если в системе содержится 55, 40, 35% ацетона соответственно. Полученные результаты позволяют считать, что бораты железа, хрома, алюминия отвечают формуле $M(BO_2)_3 \cdot nH_2O$. Вычисленный состав, по данным химического анализа, соответствует формуле $Fe(BO_2)_3 \cdot 3H_2O$.

Сравнительная характеристика состава плеяды боратов тяжелых металлов обосновала возможность получения боратов железа по реакции обмена и количественного определения с использованием тетрабората калия (натрия) и метода высокочастотного титрования 3d-элементов четвертого периода (от Cr^{3+} до Zn^{2+}), Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} .

Изучение состава боратов железа методом высокочастотного титрования: в водных и ацетон-водных средах дало возможность полагать, что при смешивании 0,4-0,7 н. растворов тетрабората калия и хлорида железа осаждается диборат гидроксожелеза - $FeOH(BO_2)_2 \cdot nH_2O$. 0,8-1 н. растворы исходных веществ соответствуют диборату железа - $Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$, из 1,4-1,8 н. растворов указанных компонентов можно синтезировать тетраборат железа - $Fe_2[B_4O_7(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$. Дополнительная информация о составе боратов железа получена из данных потенциометрического титрования.

Для установления брутто формул твердых фаз на стадии выделения их из растворов применили метод индифферентного компонента. Твердые фазы, полученные реакцией обмена и помещенные в растворы индифферентного компонента (KCl или $NaCl$), представляли собой системы $Fe_2O_3 - B_2O_3 - H_2O - Na_2B_4O_7 - NaCl$, $Fe_2O_3 - B_2O_3 - H_2O - K_2B_4O_7 - KCl$. Исследование этих систем показало, что продуктами реакций между растворами тетрабората калия (натрия) и соли железа в условиях полуторного избытка первого являются труднорастворимые бораты железа. Их состав зависит от концентрации исходных веществ и отвечает следующим формулам:
 $Fe_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$; $Fe_2O_3 \cdot 2B_2O_3 \cdot 8H_2O$; $Fe_2O_3 \cdot 3B_2O_3 \cdot 8H_2O$; $Fe_2O_3 \cdot 6B_2O_3 \cdot 16H_2O$.
 Эти данные согласуются по мольному отношению $Fe : B$ с резуль-

татами, полученными методом высокочастотного титрования.

Синтез боратов железа (III) и их идентификация. Использование методов высокочастотной кондуктометрии и индифферентного компонента позволило установить интервалы концентраций исходных веществ для получения индивидуальных боратов железа реакцией обмена при 18–20°C без выделения их в чистом виде. При отработке условий синтеза было установлено влияние старения исходного раствора тетрабората калия на состав боратов железа. Для синтеза использовались растворы тетрабората калия (натрия) с возрастом 1–2 суток. Время старения осадков 30 мин. Твердые фазы фильтровались, промывались ацетоном, спиртом до отрицательной реакции на ионы K^+ (Na^+) и высушивались 2–3 часа на воздухе, затем до постоянной массы в сушильном шкафу и анализировались.

Тетраборат железа – $Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O$, новое соединение, синтезируется по двум методам: с использованием реакции обмена и присоединения. Для его синтеза по реакции обмена смешиваются 0,70–0,80 М (1,4–1,6 н.) растворы тетрабората калия и $4,66 \cdot 10^{-1}$ – $5,33 \cdot 10^{-1}$ М (1,4–1,6 н.) растворы хлорида железа в условиях полурторного или двойного избытка тетрабората калия при постоянном перемешивании. При этом HCE , образующаяся в результате гидролиза хлорида железа ($pH \sim 1$), вызывает нейтрализацию свободных гидроксидов в тетраборате калия с сохранением тетраборат-ионов. Эти ионы вытесняют из комплексов железа его лиганды с образованием твердой фазы, которая после высушивания до постоянной массы при 105°C отвечает указанной формуле. Величина pH маточного раствора составляет: $7,1 < pH \leq 8,2$. Полученный борат желто-оранжевого цвета, растворимый в минеральных кислотах, гидролизуется. Его брутто формула – $Fe_2O_3 \cdot 6B_2O_3 \cdot 10H_2O$. Под микроскопом в спиртовой и пиробензольной суспензии наблюдаются обломки хрупких кристаллов, превращающихся в водном растворе в аморфную массу.

Экспериментально установлено, что кристаллизация аморфных боратов железа осуществима только в растворах тетрабората калия. В этом случае к "низшим" аморфным боратам присоединяется активная ортоборная кислота, образующаяся в результате гидролиза избытка тетрабората калия. Осаждение аморфного бората производится из 0,40–0,50 М растворов тетрабората калия и $2,66 \cdot 10^{-1}$ – $3,33 \cdot 10^{-1}$ М растворов хлорида железа в условиях полурторного избытка первого. Состав бората, по данным методов высокочастотной

кондуктометрии и индикаторного компонента, отвечает формуле $Fe_2O_3 \cdot 3B_2O_3 \cdot 8H_2O$. Кристаллизация этого соединения осуществляется при периодическом перемешивании (рН ~ 7,2) за 60 часов. Кристаллы имеют вид шестиугольных пластинок (0). Образующийся кристаллический борат железа соответствует, по данным химического анализа, формуле $Fe_2O_3 \cdot 6B_2O_3 \cdot 16H_2O$.

Тетраборат калия - железа - $K_2Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_4 \cdot 24H_2O$ новое соединение, синтезируется по схеме: 1) получение аморфного бората железа $Fe_2O_3 \cdot 3B_2O_3 \cdot 8H_2O$ реакцией обмена в условиях полутормого избытка тетрабората калия; 2) отделение осадка от маточного раствора фильтрованием под вакуумом; 3) превращение аморфного соединения в кристаллический борат в растворе тетрабората калия при рН II,7-II,3, температуре 4°C и периодическом перемешивании. Промытый спиртом, ацетоном и высушенный при 60°C кристаллический осадок соответствует приведенной формуле. Форма кристаллов показана на рис. I.



Рис. I. Кристаллы тетрабората калия - железа.

ИК-спектры бората $Fe_2O_3 \cdot 6B_2O_3 \cdot 16H_2O$, синтезированного двумя методами, идентичны. Они имеют полосы поглощения (1445, 1365, 1260, 1115, 1035, 930, 785, 765, 705, 665, 525, 512, 460 cm^{-1}), характерные для колебаний связей $B(3) - OH$, $B(3) - O - B(4)$, $B(4) - OH$, $B(4) - O - B(4)$ в треуголь-

ных и тетраэдрических полиэдрах, соединенных между собой общими вершинами. Наличие полос поглощения в области валентных (3470, 3440, 3060 cm^{-1}), деформационных (1630-1660 cm^{-1}) и либрационных (595 cm^{-1}) колебаний связей $H - O - H$ свидетельствует о присутствии в соединении кристаллогидратной воды.

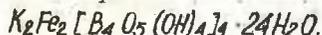
В ИК-спектре бората калия - железа в области частот 1470-1380 cm^{-1} , 1100-930 cm^{-1} наблюдаются интенсивные полосы, отвечающие соответственно валентным колебаниям связей в треугольных и тетраэдрических полиэдрах. Промежуточные полосы (1350-1110 cm^{-1}) принадлежат гибридным связям и связям $B(4) - O - B(4)$. В спектре проявляются ряд полос, характерных для буры и октобората калия - кальция. Это дает основание полагать, что борат железа и борат калия - железа имеют тетраборат - ион.

Область валентных колебаний воды и гидроксильов характери-

зуется полосами с максимумами при 3550, 3370, 3270, 3240 см⁻¹, соответствующими нескольким категориям молекулярной воды. Деформационные колебания воды проявляются при 1680 см⁻¹. Смещение частот валентных колебаний воды в низкочастотную часть спектра по отношению к нулевой частоте (ν_{OH}) обусловлено образованием водородных связей различной силы. Оценочная величина энергии водородной связи в полученных кристаллогидратах составляет 13-74,2 кДж/моль.

Результаты рентгенофазового анализа говорят в пользу того, что в исследуемых боратах отсутствует примесь исходных веществ и продуктов их гидролиза.

На основании данных метода химического анализа и ИК-спектро-скопии, синтезированные соединения следует отнести к тетраборатам и выразить химическими формулами: $Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O$;



Диборат железа - $Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$, диборат гидроксожелеза - $Fe(OH)(BO_2)_2 \cdot 3,5H_2O$, метаборат дигидроксожелеза

$Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O$ синтезируются при смешивании 0,40-0,50 М, 0,20-3,25 10^{-1} М, 0,10 М растворов тетрабората калия (натрия) и 2,66 10^{-1} -3,33 10^{-1} М, 1,33 10^{-1} -2,16 10^{-1} М, 6,66 10^{-2} М растворов хлорида железа соответственно. Буфером служит полуторный или двойной избыток тетрабората калия (натрия). Соединения рентгеноаморфные, гидролизуются до H_3BO_3 и $Fe(OH)_3$. Химические формулы установлены методами высокочастотного, потенциометрического титрования и химическим анализом. ИК-спектры имеют полосы поглощения, характерные для трехкоординационного бора. Диборат железа грязно-желтого цвета. Кристаллизуется в растворах калиевой буры (рН-7,2) с образованием тетрабората железа -

$Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O$. Борат гидроксожелеза - светло-коричневого цвета, борат дигидроксожелеза коричневый. Бораты высушиваются до постоянной массы при 60°C.

Изменение состава боратов железа связано с неодинаковым содержанием ионов в исходных растворах различной концентрации. Можно полагать, что неравновесные 0,10-0,35 М растворы тетрабората калия (натрия) представляют собой смесь гидроксиллированных метаборат, диборат-ионов и ортоборной кислоты. При смешивании растворов хлорида железа и тетрабората калия (натрия) протоны акцентируются гидроксиллированными метаборат и диборат-ионами, рекомбинируя их в H_3BO_3 и BO_2^- -ионы. Эти ионы вытесняют из гид-

ресоаквакомплексов железа молекулы воды с образованием метаболата дигидроксожелеза - $Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O$

В $1,33 \cdot 10^{-1}$ - $2,33 \cdot 10^{-1}M$ растворах хлорида железа, очевидно, существуют комплексы $FeOH^{2+}$, осаждающиеся рекомбинированными борат-ионами с образованием дибората гидроксожелеза - $FeOH(BO_2)_2 \cdot 3,5H_2O$.

В более концентрированных растворах хлорида железа ($2,66 \cdot 10^{-1}$ - $3,33 \cdot 10^{-1}M$) анионы Cl^- разрыхляют координационную сферу катиона и тем самым способствуют быстрому обмену его лигандов на рекомбинированные ионы бора. В этом случае осаждается диборат железа.

Отсутствие анионных гидроксидов в соединении $Fe(BO_2)_3 \cdot 3H_2O$, полученном из ацетонно-водных растворов тетрабората калия (натрия) и хлорида железа, также связано с рекомбинацией борат-ионов под влиянием протонов до ионов BO_2^- .

Термическая дегидратация боратов железа. Термические свойства синтезированных боратов $Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O$, $K_2Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_4 \cdot 24H_2O$, $Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$, $FeOH(BO_2)_2 \cdot 3,5H_2O$, $Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O$ изучались методом дериватографии с рентгенофазовым, химическим, ИК-спектроскопическим исследованием промежуточных фаз. Термический анализ осуществлялся на дериватографе конструкции Паулик-Паулик-Эрдей. Навеска нагревалась со скоростью $5^\circ C/мин$, в некоторых случаях - $2,5^\circ C/мин$. Особенностью термической дегидратации тетрабората железа и тетрабората калия - железа является только частичное удаление в газовую фазу (до $900^\circ C$) структурной воды, что подтверждает наличие прочно связанных гидроксидов в анионе исходного соединения. Эффект "боратовой перегруппировки" с максимумом при $470^\circ C$ в тетраборате железа обусловлен образованием цепочечного дибората железа -

$Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$ и выделением борного ангидрида, превращающегося на воздухе в ортоборную кислоту. "Боратовая перегруппировка" $\sim 590^\circ C$ связана с образованием гидрата полимерного характера, в структуру которого входят анионные гидроксиды. При $760^\circ C$ система превращается в расплав, состав которого идентичен предшествующей фазе ($590^\circ C$).

Термическая дегидратация дибората железа - $Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$ протекает с удалением до экзoeffекта "боратовой перегруппировки" основной массы воды - 6,5 моль. Этот факт может свидетельствовать об отсутствии анионных гидроксидов в структуре исходного соединения. Недостаток в системе связующей воды приводит, сог-

ласно данным рентгенофазового анализа, к полному разложению вещества на оксиды и "низшие" бораты железа. Процесс разложения совместно с кристаллизацией регистрируются на кривой ДТА в виде эффекта "боратовой перегруппировки" при 535°C. Дальнейший рост температуры способствует взаимодействию между собой продуктов разложения с образованием тетрабората гидроксожелеза -

$Fe(OH)B_4O_7 \cdot 0,5H_2O$, что обуславливает эффект "боратовой перегруппировки" при 595°C. Термически неустойчивый тетраборат гидроксожелеза рекомбинируется, давая эффект "боратовой перегруппировки" при 735°C, в ортоборат железа $FeBO_3 \cdot nH_2O$, где $n < 1$. Процесс превращения одного бората в другой протекает с выделением в индивидуальные фазы $\alpha-Fe_2O_3$ и B_2O_3 . Эндоеффект ~ 840°C соответствует плавлению образца.

Одновременное удаление внешнесферной и конституционной (катионных гидроксидов) воды в интервале 30-460°C при дегидратации дибората гидроксожелеза и метабората дигидроксожелеза вызывает разложение соединений на оксиды и образование с выделением энергии при 570°C и 535°C соответственно ортоборатов железа.

Образующиеся при термической обработке высокотемпературные бораты железа рекомендуются для использования в надглазурных красках, в качестве пигментов в производстве декоративных керамических изделий и ферромагнетиков.

Изучение промежуточных кристаллических фаз позволяет пред-

ставить термическое разложение боратов железа следующими схемами: $Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow[-8H_2O]{570^\circ C} Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O + 3B_2O_3 \xrightarrow[-0,5H_2O]{590^\circ C} [Fe(OH)_2B_5O_6(OH)_4]_4 \cdot 5H_2O + Fe_2O_3 + B_2O_3 \xrightarrow[760^\circ]{расплав} ([Fe(OH)_2B_5O_6(OH)_4]_4 \cdot 4,5H_2O + Fe_2O_3 + B_2O_3); (1)$

$Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O \xrightarrow{535^\circ C} Fe_2O_3 + B_2O_3 + FeBO_3 \cdot nH_2O + x \xrightarrow[-0,5H_2O]{595^\circ C} Fe(OH)B_4O_7 \cdot 0,5H_2O + Fe_2O_3 + B_2O_3 \xrightarrow[735^\circ]{расплав} FeBO_3 \cdot nH_2O + FeOOH + B_2O_3 + Fe_2O_3 \xrightarrow[840^\circ]{расплав}; (2)$

$Fe(OH)(BO_2)_2 \cdot 3,5H_2O \xrightarrow[3,8H_2O]{570^\circ C} FeBO_3 \cdot nH_2O + Fe_2O_3 + B_2O_3 \xrightarrow[760^\circ]{расплав}; (3)$

$Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O \xrightarrow[-1,3H_2O]{535^\circ C} FeBO_3 \cdot nH_2O (где n < 1) + B_2O_3 + Fe_2O_3; (4)$

Калориметрическое определение стандартных энтальпий образования боратов железа. Стандартные энтальпии образования тетрабората железа - $Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O$, дибората железа -

$Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$, дибората гидроксожелеза -

$FeOH(BO_2)_2 \cdot 3,5H_2O$, метабората дигидроксожелеза -

$Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O$

определены методом калориметрии. В работе использовался калориметр растворения с изотермической оболочкой, поддерживающей температуру с точностью $\pm 0,005^\circ$. Питание нагревателя изотермической оболочки термостата стабилизировалось. Калориметрическая ячейка имела емкость 150 см³. В качестве калориметрического термометра использовался термистор марки МХ-168. Изменение сопротивления термистора в ходе опыта измерялось с точностью $\pm 0,5$ Ом, что составляло погрешность около 0,05% от измеряемой величины. Нуль-индикатором служил зеркальный гальванометр марки М17/2. Термометрическая чувствительность установки составляла 10^{-4} К. Погрешность измерения электрической энергии не превышала 0,1%. Общая погрешность в измерении энтальпий растворения составляла $\sim 0,5\%$ от измеряемой величины теплового эффекта. Определение теплового значения калориметра проводилось электрическим током до и после опыта. Навеска исследуемого вещества помещалась в специальную вакуумированную ампулу, которая в свою очередь, укреплялась на тефлоновом устройстве для раздавливания ампул. Надежность калориметрической установки проверялась по теплоте растворения хлористого калия в воде, для которого в литературе имеются данные при 298 К.

Основными калориметрическими реакциями в наших опытах являлись реакции растворения боратов железа в 6 М растворе азотной кислоты при 298 К, вспомогательными - реакции растворения ортоборной кислоты и азотнокислого железа в этих же условиях.

Оценка случайных погрешностей измерения проводилась с использованием критерия Стьюдента при заданной величине надежности $\alpha = 0,95$ по методике дисперсионного анализа.

В таблице I приведены значения теплот растворения изученных нами соединений.

На основе энтальпий растворения боратов железа, ортоборной кислоты, азотнокислого железа и термохимических циклов рассчитаны энтальпии реакций образования боратов железа из твердых H_3BO_3 и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Численное значение их следующее:

$$\Delta H_{298}^\circ Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O = 421,7 \pm 11,4 \text{ кДж/моль};$$

Таблица I

Теплоты растворения боратов железа, ортоборной кислоты, азотнокислого железа в HNO_3 при 298 К, кДж/моль

Соединение	ΔH° растворения	Число опытов
$Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O$	89,5 \pm 0,06	5
$Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$	46,0 \pm 0,29	7
$FeOH(BO_2)_2 \cdot 3,5H_2O$	70,2 \pm 0,31	5
$Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O$	76,2 \pm 0,19	7
H_3BO_3	20,2 \pm 0,87	5
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	43,9 \pm 0,44	5

$$\Delta H_{298}^\circ Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O = 256,8 \pm 6,4 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{298}^\circ Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O = 156,0 \pm 2,5 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{298}^\circ Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O = 141,8 \pm 1,5 \text{ кДж/моль.}$$

С использованием этих данных и известных из литературы значений энтальпий образования ортоборной кислоты, азотнокислого железа, воды, азотной кислоты рассчитаны энтальпии образования четырех боратов железа при стандартных условиях. Результаты расчета приведены в таблице 2. Теплоты образования боратов железа определены впервые.

Точный расчет энтропий твердых соединений можно произвести на основе экспериментального определения теплоемкости, что является очень трудоемким процессом. Для расчета стандартных энтропий твердых неорганических соединений разработано довольно много методов. В диссертации приводится их краткий обзор. Однако, большинство из имеющихся способов не универсальны, а исходные данные для этих расчетов не всегда известны.

Для оценочного расчета энтропий боратов железа мы использовали методы Латимера, Келли и Дрозина.

Вычисленные оценочные величины энтропий тетрабората железа, дибората железа, метабората дигидроксожелеза приведены в таблице 3.

Таблица 2

Стандартные энтальпии образования боратов железа (III), кДж/моль.

Соединение	Термохимическая реакция	ΔH_f° 298,15
$Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O$	$12H_3BO_3 \text{ тв} + 2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \text{ тв} =$ $= Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O \text{ тв} + 6HNO_3 \text{ аq} + 17H_2O \text{ ж}$	13173,6 ± 26,7
$Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$	$6H_3BO_3 \text{ тв} + 2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \text{ тв} =$ $= Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O \text{ тв} + 6HNO_3 \text{ аq} + 16H_2O \text{ ж}$	7055,0 ± 16,7
$FeOH(BO_2)_2 \cdot 3,5H_2O$	$2H_3BO_3 \text{ тв} + 2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \text{ тв} =$ $= FeOH(BO_2)_2 \cdot 3,5H_2O \text{ тв} + 3HNO_3 \text{ аq} + 6,5H_2O \text{ ж}$	2834,0 ± 6,7
$Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O$	$H_3BO_3 \text{ тв} + Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \text{ тв} =$ $= Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O \text{ тв} + 3HNO_3 \text{ аq} + 7,5H_2O \text{ ж}$	1457,2 ± 4,9

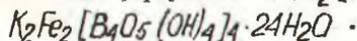
Таблица 3.

Соединение	S°_{298} , Дж/(моль·К)			
	Метод Латиме-ра	Метод Дрозина	Метод Келли	Среднее значение
$Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O$	1087,3	1095,1	1086,6	1089,6
$Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$	590,6	590,6	617,6	599,6
$FeOH(BO_2)_2 \cdot 3,5H_2O$	256,6	256,8	281,8	265,0
$Fe(OH)_2BO_2 \cdot 0,5H_2O$	119,7	128,3	123,3	120,4

В Н В О Д Ы

1. Разработаны условия и синтезированы неизвестные ранее два кристаллических и три аморфных бората железа. Соединения идентифицированы методом индифферентного компонента, химическим, рентгенофазовым методами и методом ИК-спектроскопии. Это расширило представления о их устойчивых формах и пополнило плеяду гидратных форм труднорастворимых боратов тяжелых металлов. Полученные бораты включены в справочник Мелина.

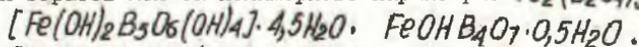
С позиции рекомбинации комплексных ионов железа и бора предложен механизм образования боратов железа в водных и ацетоно-водных средах в процессе осаждения твердых фаз и обоснована их гидратность. Методом ИК-спектроскопии доказано наличие в структуре кристаллических боратов трех и четырех координационного бора, связей $B(3) - O - B(4)$, $B(4) - O - B(4)$, анионных гидроксидов и кристаллогидратной воды, что позволило в сочетании с результатами химического, рентгенофазового и дифференциально-термического методов анализа отнести кристаллогидраты к длюсоновым тетраборатам и выразить их состав химическими формулами: $Fe_2[B_4O_5(OH)_4]_3 \cdot 10H_2O$,



2. В калориметре растворения определены энтальпии растворения боратов железа, ортоборной кислоты и азотнокислого железа, на основании которых впервые установлены стандартные энтальпии образования четырех боратов железа (см. табл. 2). Полученные данные рекомендуются для включения в справочники термодинамических величин.

Полуэмпирическими методами расчета (Латимера, Дрозина, Келли) оценены абсолютные значения энтропий гидратов тетрабората железа, дибората железа, дибората гидроксожелеза, метабората дигидроксожелеза.

3. Методами дифференциальной термографии, ИК-спектроскопии, химическим и рентгенофазовым анализами обоснованы процессы, протекающие при дегидратации боратов железа. Показано, что в тетраборате железа и тетраборате калия - железа присутствует кристаллогидратная и конституционная вода. Последняя входит в структуру аниона и при дегидратации удаляется только частично. Оставшаяся вода принимает участие в образовании новых гидратов. На основании экспериментальных данных предложены формульный состав трех ранее неизвестных высокотемпературных боратов железа полимерного характера: $Fe_2(B_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$,



Идентифицирован ортоборат железа.

Обосновано, что энергетические эффекты "боратовой перегруппировки" в изученных гидратах связаны с образованием высокотемпературных боратов железа.

4. Обоснована возможность применения метода высокочастотного титрования для установления условий получения индивидуальных боратов тяжелых металлов и разработана методика определения их состава в водных и ацетоно-водных средах без выделения твердых фаз из растворов.

Разработанная методика синтеза кристаллических боратов железа может использоваться для получения боратов, катионы которых близки по свойствам к железу (III).

5. На основании лабораторных испытаний показана возможность использования тетрабората, дибората железа и продуктов их термического разложения в смеси со свинцовыми флюсами в качестве надглазурных красок по фарфору и фаянсу.

Результаты исследования состава боратов тяжелых металлов методом высокочастотной кондуктометрии внедрены в учебный процесс кафедры аналитической химии Белорусского технологического института им. С.М.Кирова и используются для определения катионов Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^{+} в электролитах гальванических ванн на предприятиях г. Минска (акт внедрения, заключение о практическом использовании).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Гладкая Э.П., Чудновская О.Н. Исследование в области тонкодисперсных боратов хрома и железа. - В кн.: Общая и прикладная химия, Минск: Высшая школа, 1974, вып. 6, с. 84-87.
2. Бойко В.Ф., Чудновская О.Н. Синтез тонкодисперсных боратов железа (III) и определение их состава методом индифферентного компонента. - Изв. вузов, химия и хим. технология, 1974, т. 17, № II, с. 1612-1615.
3. Бойко В.Ф., Чудновская О.Н. Исследование тонкодисперсных боратов тяжелых металлов методом высокочастотной кондуктометрии в водных и водно-ацетоновых средах. - Деп. Изв. вузов, химия и хим. технология, 1976, т. 19, № 10, с. 1634.
4. Чудновская О.Н., Баев А.К. Исследование состава боратов железа (III) в водных и водно-ацетоновых средах электрометрическими методами анализа. - В кн.: Вторая научная конференция Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Аналитическая химия. Тезисы докладов, ч. II, Рига, 9-10 сентября 1976 г., с. 44-45.
5. Чудновская О.Н., Бойко В.Ф., Баев А.К. Исследование состава тонкодисперсных боратов железа в зависимости от концентрации исходных компонентов. - В кн.: Бораты и боратные системы, Рига: Зинатне, 1978, с. 132-136.
6. Чудновская О.Н., Баев А.К. Тетраборат железа (III). - Информационный листок ЛатНИИПТИ, Рига, 1980, № 886-5.

7. Чудновская О.Н., Баев А.К. Термическое разложение тетрабората железа $Fe_2[B_4O_7(OH)_4]_2 \cdot 10 H_2O$ - Информационный листок ЛатНИИТИ, Рига, 1980, № 886-13.
8. Чудновская О.Н., Баев А.К., Глибин В.П. Энтальпии растворения и образования боратов железа (Ш). - В кн.: Восемья Восстановленная конференция по калориметрии и химической термодинамике. Тезисы докладов, ч. I, Иваново, 25-27 сентября 1979, с. 51.
9. Чудновская О.Н., Баев А.К. Особенности термической дегидратации боратов железа (Ш). - В кн.: Химия кислородных соединений бора. Пятое Всесоюзное совещание. Тезисы докладов, Рига, 1981, с. 161-162.

Ольга Наумовна Чудновская
СИНТЕЗ И ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ БОРАТОВ ЖЕЛЕЗА (Ш)

Подписано в печать 11.03.83. АТ 16050. Формат 60x84¹/16.
 Печать офсетная. Уел.печ.л.0,93. Уч.-изд.л. 1. Тираж 100 экз.
 Заказ 163. Бесплатно.

Отпечатано на ротационно-гравюжном оборудовании Белорусского ордена Трудового
 Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова
 220630. Минск, Свердлова, 13.