

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ

А. С. БУРНАЗЯН, А. Н. КАРИБЯН и И. М. СИНАНЯН

Горно-металлургический институт

Поступило 7 V 1968

Исследовано применение глицератного метода определения свободной окиси кальция в присутствии боратов кальция; уделялось особое внимание разработке режима прокалики боратов.

Предлагаемая методика может быть использована при изучении составов боратов кальция в присутствии свободной окиси; точность определения $\pm 2\%$.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

При исследовании боратов кальция в водных растворах, в областях больших избытков кальция, осадки боратов содержат свободную гидроокись кальция. Валовый анализ на кальций не позволяет определить точный состав полученного бората кальция, поэтому нами предприняты попытки произвести фазовый анализ полученных боратов со свободной известью, для чего использовали методику определения свободной окиси кальция в цементе [1].

Так как указанная методика рассчитана на определение окиси кальция в прокаленной пробе, анализируемые пробы боратов с избытком гидроксида окиси кальция прокачивали до полного удаления воды.

Удаление воды из гидроокиси кальция имеет место при температуре 580° , однако необходимо было изучить также поведение боратов. При прокалке мы руководствовались ранее проведенными работами [2], согласно которым обезвоживание кристаллогидратов происходит при $80-500^\circ$. Известно, что при более высоких температурах перегруппировка боратов может привести к присоединению или выделению окиси кальция, следовательно, и к искажению показателей анализа.

Экспериментальная часть

Перед определением свободной окиси кальция в боратах кальция проводились термографические исследования анализируемых проб и сопоставление их с термограммами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, боратов и их смесей. Установлено, что температура прокалки находится в области, лежащей между температурой обезвоживания гидроокиси кальция (580°) и боратовой перегруппировкой ($650-800^\circ$). Для боратов $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ температура прокалки $600-620^\circ$.

Сущность метода определения свободной извести в присутствии боратов кальция заключается в следующем: в колбу с обратным холодильником помещали прокаленную навеску исследуемого вещества (из расчета до 50 мг свободной СаО в навеске), заливали 30 мл спирто-глицеринового растворителя, нагревали на песочной бане и титровали 0,1 н спиртовым раствором бензойной кислоты в присутствии фенолфталейна. Нагревание с последующим титрованием прекращали при полном исчезновении розовой окраски.

Для приготовления спирто-глицеринового растворителя, фенолфталейна и 0,1 н бензойной кислоты применялся абсолютный этиловый спирт. Глицерин для обезвоживания нагревали в открытом стакане при 165° в течение 3 часов. Реактивную бензойную кислоту перед употреблением высушивали в эксикаторе с серной кислотой в течение 24 часов.

Титр бензойной кислоты в растворе по окиси кальция вычислялся по уравнению:

$$T = \frac{g}{v},$$

где Т — титр бензойной кислоты по СаО; g — навеска окиси кальция в г; v — объем раствора бензойной кислоты в мл, израсходованного на титрование. Значение титра бензойной кислоты по СаО принималось среднее из трех определений.

Результаты опытов по определению свободной извести приводятся в прилагаемой таблице. Из таблицы видно, что определение СаО в извести, прокаленной гидроокиси кальция, в диборате кальция и в их смесях дает достаточно хорошие результаты.

Для достоверности брали навески СаО, увлажняли водой и прокаливали при 600° с последующим определением СаО. Аналогичные опыты проводили также в присутствии дибората кальция; результаты также были хорошие.

Вышеприведенные опыты дали основание применить методику для определения свободной извести в синтезированном нами новом борате ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Как видно из таблицы, выделенные кристаллы нового бората не содержат свободной извести, что подтверждается также анализами этого бората в присутствии извести и гидроокиси кальция.

Точность методики зависит от различных факторов: условий прокалки, величины навески, активности реактивов и навески и др.

Для боратов характерна летучесть кристаллогидратов при нагревании, поэтому необходимо перед прокалкой провести сушку пробы при температуре 100—150° в течение 8—10 часов.

Важным фактором является величина навески: оптимальным количеством окиси кальция в навеске является 40—50 мг; при отклонении повышается погрешность анализа, особенно при меньших навесках.

Таблица

Определение свободной извести в присутствии боратов кальция при условии прокалки образцов: темп. 600°, время — 2 часа

Н а в е с к а . м г						Результаты титрования			Ошибка, %
$\text{CaB}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CaB_2O_7 прока- лен. при 600°	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{21}$ про- кален. при 600°	CaO в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaO прокал. при 600°	объем бенз. кисл. пошед- шей на титров., мл	титр. бенз. к-ты по CaO , мг/мл	колич. своб. CaO , м г	
—	—	—	—	—	51,7	16,3	3,17	51,7	
—	—	—	—	—	44,6	14,2	3,14	44,6	
—	—	—	—	—	49,8	15,7	3,17	49,8	
—	—	—	—	50,5	—	15,9	3,15	50,2	—0,59
—	—	—	—	52,0	—	16,4	3,16	51,8	—0,39
—	—	—	—	48,5	—	15,3	3,16	48,3	—0,32
—	—	—	—	—	—	0,0	2,87	0,0	
—	—	—	—	—	—	0,0	2,87	0,0	
—	—	—	—	—	—	0,0	2,87	0,0	
—	532,1	—	—	—	50,1	16,0	3,07	49,1	—1,98
—	656,7	—	—	—	52,2	17,1	3,07	52,5	+0,50
—	443,3	—	—	—	—	—	—	—	
—	500,2	—	—	—	48,0	14,9	3,16	47,1	—1,91
—	405,2	—	—	—	56,2	18,1	3,16	57,2	+1,78
—	501,3	—	—	—	—	—	—	—	
—	350,3	—	—	—	—	—	—	—	
695,5	—	—	—	27,0	—	8,3	3,21	26,6	—1,48
728,0	—	—	—	37,5	—	11,5	3,21	36,9	—1,60
197,2	—	—	—	54,8	—	17,0	3,16	53,7	—1,97
260,7	—	—	—	47,9	—	15,3	3,16	48,3	—0,93
238,0	—	—	—	50,3	—	15,8	3,16	49,9	—0,74
261,0	—	—	—	51,8	—	16,2	3,16	51,2	—1,18
271,3	—	—	—	57,5	—	17,8	3,16	56,2	—2,18
—	—	—	372,6	—	—	0,0	3,16	0,0	—
—	—	—	510,2	—	—	0,0	3,16	0,0	—
—	—	—	501,3	—	—	0,0	3,16	0,0	—
—	—	—	691,0	—	45,3	14,1	3,16	44,5	—1,64
—	—	—	613,1	—	53,7	17,3	3,16	56,7	+1,80
—	—	—	347,0	—	51,7	16,4	3,16	51,8	+0,20
—	—	—	297,0	—	52,3	16,8	3,16	53,0	+1,50
—	—	237,6	—	51,9	—	16,7	3,16	52,8	+1,68
—	—	349,5	—	49,6	—	16,0	3,16	50,5	+1,94
—	—	331,1	—	48,0	—	14,9	3,16	47,1	—1,91
—	—	488,4	—	53,1	—	16,6	3,16	52,4	—1,12
—	—	281,6	—	30,3	—	9,6	3,21	30,8	+1,65
—	—	237,3	—	47,5	—	14,6	3,21	46,8	—1,68
—	—	311,8	—	36,7	—	11,6	3,21	37,2	+1,36

Максимальная ошибка определения свободной окиси кальция в присутствии боратов составляет в среднем $\pm 2\%$, что вполне приемлемо для установления состава боратов.

ԱԶԱՏ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԲՈՐԱՏՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ս. ԲՈՒՌՆԱԶՅԱՆ, Հ. Ն. ՂԱՐԻՔՅԱՆ ԵՎ Ի. Մ. ՍԻՆԱՆՅԱՆ

Ա. Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Հետազոտված է կալցիումի բորատների ներկայությամբ ազատ կալցիումի օքսիդի որոշման գլիցերատային մեթոդի կիրառումը, ընդ որում հատուկ ուշադրություն է դարձվել բորատների շիկացման ռեժիմի վրա:

Առաջարկվող մեթոդը կարող է կիրառվել կալցիումի բորատների բա-
ղադրությունները ազատ կալցիումի օքսիդի ներկայությամբ որոշելու համար:
Որոշման ճշտությունն է $\pm 2\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. К. Ботвинкин, Г. Н. Ключковский, Л. А. Мануйлов, Лабораторный практикум, Изд. литературы по строительству, Москва, стр. 70—73.
2. А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Москва—Ленинград, 1947, стр. 117—152; А. Д. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследование, изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955, стр. 142—155; П. Ф. Рзазаде, К. Л. Ганф, Азерб. хим. ж. № 6 (36) 91 (1964); Г. К. Года, Ученые записки Латвийского госуниверситета, том 57, 1964, стр. 17—21.