

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 30°C

А. Н. КАРИБЯН, А. С. БУРНАЗЯН, Г. Г. БАБАЯН и Э. Е. ТОРОСЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Поступило 20 I 1970

Исследованием растворимости и физико-химических свойств растворов—удельной электропроводности, концентрации водородных ионов, показателя преломления, плотности и вязкости, а также определением кажущихся объемов осадков, изучена система $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°. Показано, что происходит образование тетрагидрата дибората стронция— $\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, девятиводного дистронцийгексабората— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и пентагидрата гексабората стронция— $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Твердые фазы исследованы термографически, термогравиметрически, кристаллооптически, рентгенографически. Показана индивидуальность полученных соединений.

Рис. 4, табл. 2, библи. ссылки 6.

Водосодержащие бораты стронция до сих пор мало исследованы. Это объясняется тем, что в природе мало боратов, содержащих стронций.

Из них лишь витчит является чистым минералом [1,2]. Кастеллани [3] изучил взаимодействие SrCl_2 с H_3BO_3 и получил в осадке диборат стронция. Указание на существование дистронцийгексабората впервые приводится Аттербергом [4].

Исследование системы $\text{SrO—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ при температурах 0, 20, 100 и 190° проведено Леманном и Зегером [5]. При 0—20° в твердой фазе выделены диборат стронция— $\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, дистронцийгексаборат— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и гексаборат стронция— $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а при 100°—дистронцийгексаборат с шестью молекулами воды— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ими же гидротермально при 190° в системе $\text{SrO—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ получены моногидрат дибората стронция— $\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ и два новых соединения стронция $\text{SrB}_8\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_6\text{B}_{16}\text{O}_{27}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Последнее идентично с витчитом.

Нами впервые проведено физико-химическое изучение системы $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30° и высоких концентрациях гидроокиси стронция. Методика исследования описана ранее [6]. Были взяты гидроокись стронция и борная кислота марки «х.ч.». Достижение равновесия в системе длилось от 2 недель до 4 месяцев. В системе при исходном мольном отношении $n = 0,25\text{—}10,0$ были выделены три ветви кристаллизации твердых фаз (табл. 1, рис. 1): дибората стронция— $\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, дистронцийгексабората— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и гексабората стронция— $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

При взаимодействии гидрата окиси стронция с борной кислотой при модуле $n = 0,25\text{—}1,1$ выпадает аморфный осадок, который спустя 4—6 дней кристаллизуется в прозрачные призмы. Последние срastaются друг

с другим в пучки. В области $n=1,2\text{—}2,0$ выделяется объемистая масса дистронцийгексабората— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, которая, находясь во взаимодействии с маточным раствором, через 4 месяца также не кристаллизуется и остается аморфной.

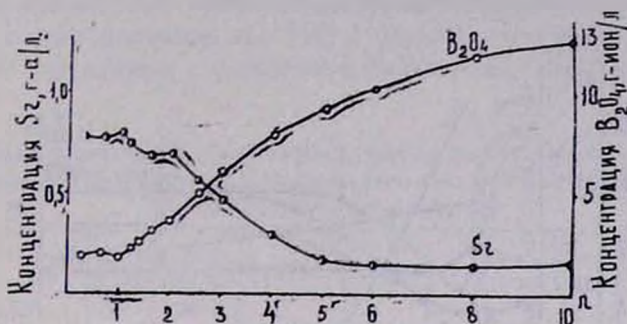


Рис. 1. Растворимость в системе $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30° .

Таблица 1
Данные по растворимости системы $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°

n	Состав фильтрата, г/л		Состав осадка, %			Твердая фаза
	B_2O_3^-	Sr^{++}	B_2O_3	SrO	H_2O	
0,25	1,8351	0,7898	40,21	30,25	29,54	$\text{Sr}(\text{OH})_2 +$
0,5	1,9021	0,7692	40,85	29,93	29,22	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0,6	1,9311	0,7641	41,36	29,81	28,83	.
0,7	1,8222	0,7736	41,72	28,97	29,31	.
0,8	1,7634	0,7776	42,14	28,44	29,42	.
0,9	1,7241	0,7812	42,25	28,39	29,36	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1,0	1,6561	0,7910	42,41	28,35	29,24	.
1,1	2,0227	0,7854	42,27	28,23	29,50	.
1,2	2,3156	0,7561	39,85	32,42	27,73	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1,3	2,5325	0,7325	38,17	33,57	28,26	$\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1,4	2,7189	0,6946	36,02	35,63	28,35	.
1,5	2,8408	0,6805	35,85	36,13	28,02	$\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1,6	2,9248	0,6728	35,87	36,05	28,08	.
1,7	3,0156	0,6841	35,86	36,12	28,02	.
1,8	3,5034	0,6908	29,27	41,17	29,56	$\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
2,0	3,8027	0,6908	28,63	45,85	25,52	$\text{SrB}_6\text{O}_{20} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2,5	5,0303	0,5753	26,77	48,72	24,51	.
3,0	6,3446	0,4618	25,75	51,89	22,36	$\text{SrB}_6\text{O}_{20} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
4,0	8,0335	0,3021	25,72	51,83	22,36	.
5,0	9,4126	0,1875	25,87	51,79	22,34	$\text{SrB}_6\text{O}_{20} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
6,0	10,3787	0,1632	26,62	50,84	23,54	$+ \text{H}_3\text{BO}_3$
8,0	12,1311	0,1541	26,43	49,65	23,92	
10,0	12,7245	0,1692	—	—	—	

В пределах $n=2,5-10,0$ первоначально образуется плотный осадок, который спустя 2—3 дня начинает кристаллизоваться в мелкие кристаллы гексабората стронция— $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При высоких концентрациях борной кислоты $n=8,0-10,0$ первоначально выпавший осадок после перемешивания снова растворяется.

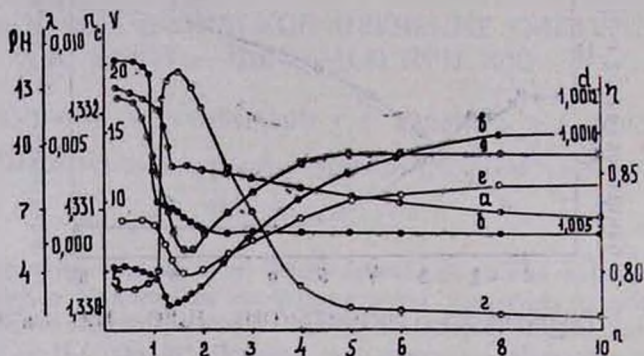


Рис. 2. Зависимость концентрации водородных ионов (а), удельной электропроводности в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (б), показателя преломления (в), кажущегося объема осадков в см^3 (г), плотности в г/см^3 (д) и вязкости в спз (е) от исходных мольных отношений n .

Физико-химическое изучение фильтрата показало, что с изменением мольного отношения исходной смеси свойства фильтрата изменяются закономерно (табл. 2, рис. 2). При $n=0,25-1,1$ удельная электропроводность фильтрата высокая и находится в пределах $0,0020-0,0094 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрация водородных ионов изменяется от $\text{pH } 11,7$ до $13,05$. С модуля $n=1,2-2,0$ удельная электропроводность и концентрация водородных ионов резко понижаются и находятся в пределах $0,0006-0,0020 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\text{pH}=8,55-10,85$. В дальнейшем при повышении концентрации борной кислоты при $n=2,5-10,0$ удельная электропроводность не изменяется, на кривой имеется площадка $\lambda = 0,0005 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\text{pH}=6,35-8,5$. Плотность и вязкость фильтрата (при $n=0,25-1,1$) высокие и изменяются в пределах $1,008-1,0126 \text{ г/см}^3$, $0,823-0,826 \text{ спз}$, выделяется кристаллический диборат стронция, значения кажущихся объемов осадков низкие. При $n=1,3-2,0$ плотность и вязкость понижаются до $0,805-0,815 \text{ г/см}^3$, $1,005-1,007 \text{ спз}$, осадок рыхлый, выделяется дистронцийгексаборат, значения кажущихся объемов осадков высокие. При $n=2,5-10,0$ плотность и вязкость фильтратов вновь повышаются, на кривой имеется площадка, соответствующая образованию гексабората стронция. Осадок получается мелкокристаллический и имеет низкое значение кажущегося объема. Показатель преломления фильтрата изменяется с изменением модуля n (рис. 2).

Термографические исследования показали, что для дибората стронция (рис. 3а) характерен эндотермический эффект при температуре 120° , связанный с потерей влаги, и экзотермический эффект боратовой

перегруппировки при температуре 690° . На термограмме имеется также небольшой экзотермический эффект при 610° , характер которого не ясен. Термограмма девятиводного дистронцийгексабората (рис. 36), снятая впервые, характеризуется эндотермическим эффектом при 105° , связанным с обезвоживанием кристаллогидрата, экзотермическим эффектом боратовой перегруппировки при 715° и вторым эндотермическим эффектом при 975° , связанным с плавлением безводной соли.

Таблица 2

Изменение физико-химических свойств фильтрата и кажущихся объемов осадков в зависимости от исходного мольного отношения в системе $\text{Sr}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 30°

n	pH	Уд. электро- проводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Вязкость, спз	Плотность, г/см^3	Показатель преломле- ния, n_d	Кажущий- ся объем осадка, см^3
0,25	13,05	0,0094	0,826	1,012	1,33042	3,0
0,5	12,75	0,0094	0,827	1,012	1,33040	3,0
0,6	12,65	0,0093	0,828	1,012	1,33039	3,0
0,7	12,55	0,0092	0,828	1,011	1,33038	3,2
0,8	12,35	0,0091	0,826	1,010	1,33038	3,8
0,9	12,20	0,0086	0,825	1,009	1,33037	3,8
1,0	12,00	0,0036	0,824	1,008	1,33035	3,8
1,1	11,70	0,0020	0,823	1,007	1,33030	4,2
1,2	10,85	0,0020	0,815	1,006	1,33025	16,2
1,3	9,95	0,0019	0,807	1,005	1,33010	18,2
1,4	9,15	0,0018	0,805	1,0045	1,33001	17,4
1,5	8,95	0,0015	0,800	1,004	1,33003	17,0
1,6	8,80	0,0012	0,795	1,004	1,33005	16,5
1,7	8,95	0,0010	0,790	1,004	1,33010	16,2
1,8	8,95	0,0008	0,780	1,005	1,33015	15,7
2,0	8,55	0,0006	0,805	1,006	1,33022	14,0
2,5	8,50	0,0004	0,811	1,007	1,33045	10,5
3,0	8,25	0,0005	0,815	1,008	1,33072	7,6
4,0	7,8	0,0005	0,827	1,008	1,33110	3,0
5,0	7,45	0,0005	0,836	1,009	1,33135	2,6
6,0	7,05	0,0005	0,840	1,009	1,33150	2,8
8,0	6,60	0,0005	0,843	1,009	1,33179	2,4
10,0	6,35	0,0005	0,844	1,009	1,33182	2,0

Кривая нагревания гексабората стронция (рис. 3в) характеризуется эндотермическим эффектом при 94° , связанным с удалением воды, экзотермическим эффектом боратовой перегруппировки при 745° и вторым эндотермическим эффектом при 880° , связанным с плавлением безводной соли. На кривой нагревания имеются два небольших эндотермических эффекта при 230 и 450° . Сняты рентгенограммы гексабората стронция (рис. 4).

Диборат стронция выделен в виде призм, $N_g=1,567$, $N_p=1,558$, $N_g-N_p=0,009$. Кристаллы имеют прямое угасание, двухосны, оптически положительны. Девятиводный дистронцийгексаборат получен в виде изотропного вещества с показателем преломления $N_c=1,491$.

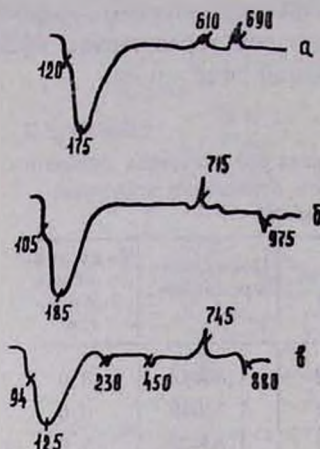


Рис. 3. Термограммы; а—тетрагидрат дибората стронция; б—девятиводный дистронцийгексаборат; в—пентагидрат гексабората стронция.

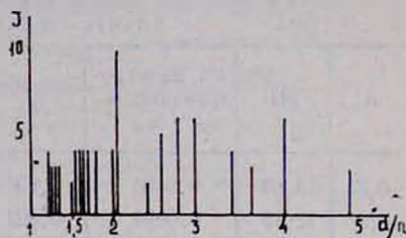
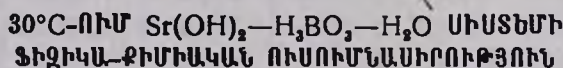


Рис. 4. Рентгенограмма пентагидрата гексабората стронция.

Гексаборат стронция выделяется в виде игольчатых кристаллов, дву-преломление слабое, $N_g=1,512$, $N_p=1,507$.



Հ. Ն. ՂԱՐԻՅԱՆ, Ա. Ս. ԲՈՒՌՆԱՋՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Է. Ե. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Ա Մ Ի Ն Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված են 30°C -ում $\text{Sr}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիությունը և ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները (տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը, pH-ը, բեկման ցուցիչը, խտությունը, մածուցիկությունը) և նստվածքների թվացող ծավալները: Ցույց է տրված, որ տեղի ունի ստրոնցիումի բորատի տետրահիդրատի՝ $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, դիստրոնցիումահեքսաբորատի նոնահիդրատի՝ $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ և ստրոնցիումահեքսաբորատի՝ $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ առաջացում:

Նշված բորատներն առանձնացվել և ուսումնասիրվել են թերմոգրաֆիական, բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենադրաֆիական եղանակներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Кондратьева, Рентгенография минерального сырья, Изд.-во «Недра», Москва, 1966.
2. Г. Н. Милованов, Л. Т. Белякова, Требования промышленности к качеству минерального сырья, Вып. 70, Стронций, Гос. научно-техн. изд. лит. по геологии и охране недр, Москва, 1960.
3. S. Castellani, Atti Reale Accad. naz. Lenccl Rend., 17, II, 613 (1968).
4. A. Atterberg, Z. anorg. Chem., 48, 370 (1906).
5. H. A. Lehmann, H. Säger, Z. anorg. Chemie, 326, 32 (1963).
6. А. Н. Карибян, А. С. Бурназян, И. И. Синанян, Г. Г. Бабаян, Арм. хим. ж., 22, 303, (1969).