

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.27+546.431

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ
 $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{VO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 30°С

А. Н. КАРИБЯН, А. С. БУРНАЗЯН, Г. Г. БАБАЯН и И. М. СИНАНЫАН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт (Ереван)

Поступило 20 I 1970

Исследованием растворимости и физико-химических свойств (плотности, вязкости, удельной электропроводности, концентрации водородных ионов, показателя преломления), а также определением кажущихся объемов осадков изучена система $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{VO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°. Показано, что происходит образование тетрагидрата дибората бария $\text{BaV}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гексагидрата дибарийгексабората $\text{Ba}_2\text{V}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тетрагидрата гексабората бария $\text{BaV}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

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

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Систематическое исследование водосодержащих боратов бария при низких температурах ограничивается работами Сборджи [1], который изучил трехкомпонентную систему $\text{BaO—V}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ и на основании изменения состава жидких и твердых фаз пришел к заключению, что устойчивыми твердыми фазами являются $\text{BaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а промежуточным соединением — $2\text{BaO}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$.

Гертлер [2] при изучении сплавов BaO с V_2O_5 на основании диаграмм «состав—свойство» констатировал образование дибората бария. Уврар [3] и Аттерберг [4] синтезировали дигидрат дибората бария $\text{BaV}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кешан [5, 6] разработал методы синтеза боратов бария состава $\text{BaV}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaV}_2\text{O}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaV}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Леманн [7] при изучении системы $\text{BaO—V}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ при 100° в твердой фазе обнаружил $\text{BaV}_2\text{O}_4\cdot 1,2/3\text{H}_2\text{O}$.

Систематические исследования гидратов боратов бария с изучением физико-химических свойств растворов и осадков отсутствуют. С целью выяснения условий образования гидратов боратов бария нами изучена система $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{VO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°. Методика проведения работ описана ранее [8].

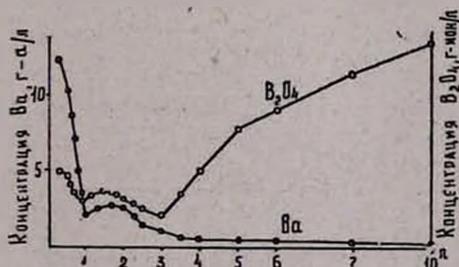
Для реакции брались гидроксиды бария марки «чд.а.» и борная кислота марки «х.ч.». Достижение равновесия в системе длилось от одного до шести месяцев. В системе при модуле $n=0,25\text{—}10,0$ были выделены при ветви кристаллизации твердых фаз (табл. 1, рис. 1) — дибората бария — $\text{BaV}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; дибарийгексабората — $\text{Ba}_2\text{V}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гексабората бария — $\text{BaV}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При взаимодействии гидроокиси бария с борной кислотой при $n=0,25-1,1$ выделяется объемистый осадок, который через 1,5—2 недели уплотняется и постепенно кристаллизуется. При $n=0,25-0,7$ в осадке вместе с кристаллами дибората бария осаждается гидрат окиси бария. При $n=1,2-1,8$ выделяется объемистый осадок дибарийгексабората, который сохраняется в виде аморфного осадка даже при длительной выдержке (более 6 месяцев). При $n=2,0-2,25$ и выше выпавший осадок быстро уплотняется и через 2—3 недели визуально обнаруживаются мелкие кристаллы гексабората бария.

Таблица 1

Данные по растворимости системы $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 30°

n	Состав фильтрата, г/л		Состав осадка, вес. %, по разн.			Твердая фаза
	$\text{B}_2\text{O}_4^{--}$	Ba^{++}	B_2O_3	BaO	H_2O	
0,25	5,0219	12,4456	21,65	54,05	24,30	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0,5	4,8035	10,3619	20,97	53,72	25,31	⋮
0,6	4,1485	8,6964	22,93	53,77	23,30	⋮
0,7	3,6219	7,2968	23,56	52,28	24,16	⋮
0,8	3,1205	5,1902	23,38	51,96	24,66	⋮
0,9	3,0568	3,5128	23,60	51,99	24,41	$\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1,0	3,0568	2,1875	23,80	51,95	24,25	⋮
1,1	3,0568	2,2563	23,67	51,85	24,48	⋮
1,2	3,2751	2,3890	23,66	51,43	22,91	$\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1,3	3,5935	2,6774	30,82	50,86	18,32	⋮
1,4	3,6251	2,7618	34,30	50,27	15,43	⋮
1,5	3,5917	2,7832	33,50	49,18	17,32	$\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1,6	3,6046	2,7478	33,48	49,10	17,42	⋮
1,7	3,5731	2,8797	33,55	49,22	17,23	⋮
1,8	3,3568	2,7068	33,84	49,16	17,00	⋮
2,0	3,0568	2,6892	35,17	45,46	19,36	$\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{BaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2,25	2,8342	2,1711	40,62	40,36	19,02	⋮
2,5	2,6048	1,5124	43,97	38,27	17,76	⋮
3,0	1,9651	1,0298	48,10	35,32	16,58	$\text{BaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3,5	3,4336	0,6298	48,05	35,36	16,59	⋮
4,0	5,0219	0,4344	48,18	35,30	16,52	⋮
5,0	7,6420	0,3178	49,33	36,27	14,40	$\text{BaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$
6,0	8,9520	0,2354	50,67	35,11	14,22	⋮
8,0	11,3538	0,1707	50,67	34,95	14,38	⋮
10,0	13,3189	0,1236	—	—	—	⋮

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

Физико-химические свойства фильтратов изменяются с изменением исходных мольных отношений n (табл. 2, рис. 2). При высоких концен-

Таблица 2

Изменение физико-химических свойств фильтрата и кажущихся объемов осадков в зависимости от исходных мольных отношений в системе $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{VO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 30°

n	pH	Удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Вязкость, спз	Плотность, г/см^3	Показатель преломления n_c	Кажущийся объем осадка, см^2
0,25	13,75	0,0248	0,875	1,045	1,33501	2,4
0,5	13,60	0,0240	0,852	1,039	1,33490	2,4
0,6	13,44	0,0213	0,832	1,036	1,33440	2,5
0,7	13,15	0,0186	0,818	1,032	1,33342	2,5
0,8	12,90	0,0133	0,810	1,024	1,33256	2,4
0,9	12,70	0,0069	0,804	1,014	1,33179	2,3
1,0	10,35	0,0032	0,794	1,008	1,33162	2,4
1,1	10,30	0,0045	0,802	1,012	1,33209	6,0
1,2	10,85	0,0053	0,805	1,014	1,33230	18,0
1,3	10,75	0,0049	0,803	1,014	1,33249	23,0
1,4	10,45	0,0045	0,800	1,009	1,33256	24,2
1,5	10,23	0,0041	0,798	1,007	1,33283	25,2
1,6	9,82	0,0033	0,794	1,006	1,33264	24,5
1,7	9,34	0,0027	0,793	1,005	1,33156	24,0
1,8	9,21	0,0024	0,790	1,006	1,33097	22,3
2,0	9,20	0,0025	0,790	1,008	1,33060	21,2
2,25	9,16	0,0023	0,792	1,009	1,33060	20,0
2,5	9,21	0,0025	0,794	1,009	1,33073	18,4
3,0	9,15	0,0025	0,796	1,010	1,33104	15,6
3,5	8,65	0,0014	0,798	1,010	1,33079	8,5
4,0	7,71	0,0007	0,800	1,011	1,33090	6,5
5,0	7,31	0,0006	0,802	1,011	1,33107	4,5
6,0	7,05	0,0005	0,803	1,012	1,33118	2,2
8,8	6,55	0,0004	0,804	1,013	1,33136	2,0
10,0	6,32	0,0003	0,804	1,013	1,33158	—

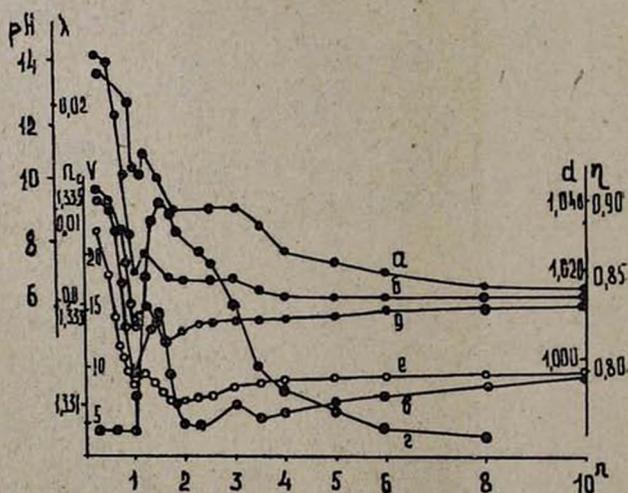


Рис. 2. Зависимость от n : а — концентрация водородных ионов; б — удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; в — показатель преломления; г — кажущийся объем осадков, см^2 ; д — плотность, г/см^3 ; е — вязкость, спз .

трациях гидроокиси бария ($n = 0,25-0,8$) $pH = 12,9-13,75$, удельная электропроводность $\lambda = 0,0133-0,0248 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При этом выделяется диборат бария совместно с гидроокисью бария. При модуле $n = 0,9-1,1$ pH и удельная электропроводность понижаются и составляют $pH = 10,30-12,70$, $\lambda = 0,0045-0,0069 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в твердую фазу выделяется диборат бария. При $n \approx 1,2-2,0$, $pH = 9,20-10,85$, $\lambda = 0,0025-0,0053 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. На кривой имеется экстремум, отвечающий образованию дибарийгексабората.

При $n = 2,25-10,0$ pH и удельная электропроводность фильтрата понижаются — $pH = 6,30-9,21$, $\lambda = 0,0003-0,0023 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; на кривой имеется площадка, соответствующая образованию гексабората бария.

Плотность и вязкость фильтрата при $n = 0,25-1,1$ максимальны, а при $n = 1,0$, на кривых имеется минимум ($d = 1,008 \text{ г/см}^3$, $\eta = 0,794 \text{ спз}$), соответствующий образованию дибората бария. В области образования дибарийгексабората ($n = 1,2-2,0$) плотность и вязкость фильтрата вновь повышаются, на кривых имеется максимум ($d = 1,014 \text{ г/см}^3$, $\eta = 0,805 \text{ спз}$). При модуле $n = 2,25-10,0$ плотность и вязкость изменяются в пределах: $d = 1,009-1,013 \text{ г/см}^3$, $\eta = 0,792-0,804 \text{ спз}$, на кривых имеются площадки, отвечающие образованию гексабората бария. На кривых зависимости показателя преломления и кажущихся объемов осадков имеются экстремумы, отвечающие вышеуказанным соединениям.

При $n = 1,0$ показатель преломления $n_c = 1,33162$, кажущийся объем осадка максимальный. При $n = 1,2-2,0$ на кривой показателя преломления имеется максимум $n_c = 1,33283$, отвечающий образованию дибарийгексабората и второй небольшой максимум $n_c = 1,33104$ отвечающий образованию гексабората бария.

Проведено кристаллооптическое изучение синтезированных боратов бария. Диборат бария $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$ представлен крупными кристаллами без спаянности. Обломки под микроскопом неправильной формы. Под биноклем видны хорошо развитые кристаллы. В поперечном разрезе кристаллы дают ромб. Цвет белый, минерал прозрачный; $N_g = 1,561$, $N_p = 1,558$, $N_g - N_p = 0,003$.

Дибарийгексаборат $Ba_2B_6O_{11} \cdot 6H_2O$ выделен в виде аморфного порошка белого цвета, $N_c = 1,517$.

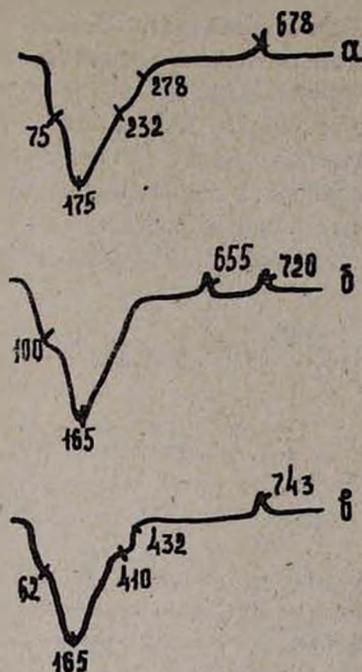


Рис. 3. Термограммы: а — тетрагидробората дибората бария; б — гексагидрата дибарийгексабората; в — тетрагидрата гексабората бария.

Гексаборат бария— $\text{BaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой мелкозернистый агрегат с очень малым двуупреломлением, $N_c = 1,520$.

Изучение кривых нагревания синтезированных боратов бария (рис. 3) показало, что диборат бария— $\text{BaB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ характеризуется эндотермическим эффектом при 75° , отвечающим началу удаления воды, и экзотермическим эффектом боратной перегруппировки при 678° , которые хорошо согласуются с литературными данными [9]. Кривая нагревания дибарийгексабората $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, снятая впервые, характеризуется эндотермическим эффектом при 100° , отвечающим удалению воды, и экзотермическим эффектом при 720° , связанным с боратной перегруппировкой. На кривой имеется также второй незначительный экзотермический эффект при 655° , характер которого не выяснен. Термограмма гексабората бария $\text{BaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ характеризуется эндотермическим эффектом при 62° , связанным с удалением воды, и экзотермическим эффектом боратной перегруппировки при 743° .

30° С-ով $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ սիստեմի նիդրիւմ-էիւտիւկան ռիսոնանսային աւերոնոթոն

Հ. Ն. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Ս. ԲՈՒՆԱԶՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ի. Մ. ՍԻՆԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են 30°C -ում $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ -ի լուծելիութունը և ֆիզիկա-քիմիական հատկութունները, նստվածքների թվացող ծավալների որոշմամբ, թերմոգրաֆիական, ջերմածանրաչափական և բյուրեղաօպտիկական ուսումնասիրություններով ցույց է տրված, որ տեղի ունի դիբարիումհեքսաբորատի հեքսահիդրատի՝ $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, բարիումդիբորատի տետրահիդրատի՝ $\text{BaB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ և բարիումհեքսաբորատի տետրահիդրատի $\text{BaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ գոյացում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. U. Sborgi, Gmelins Handbuch, Barium, 295 (1932).
2. W. Guertler, Z. anorg. Chem., 40, 343 (1904).
3. A. Atterberg, Z. anorg. Chem., 48, 372 (1906).
4. L. Ouvrard, C. r., 142, 283 (1906).
5. А. Кешан, Э. Купак, С. Вимба, Изв. АН Латв. ССР, № 3, 463 (1951).
6. А. Кешан, Э. Купак, Тр. инст. химии АН Латв. ССР, 1, 62, (1950).
7. Н. А. Lehmann, К. Mähmel, Sun Dzul-Fang, Z. anorg. Chem., 355, 238 (1957).
8. А. Н. Карибян, А. С. Бурназян, М. М. Синанян, Г. Г. Бабаян, Арм. хим. ж., 22, 303 (1969).
9. А. Д. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследования, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955.