ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 6, 1973

УДК 548.736.5

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГОНАЛЬНЫХ СЕЧЕНИЙ $Na_2B_4O_7$—$Ga(NO_3)_3$—$H_2O$ и $Na_2B_4O_7$--$ZnSO_4$—$H_2O$ ЧЕТВЕРНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ ТИПА $Na^+$, $Ga^{3+}$//$B_4O_7^{2-}$, $NO_3^-$—$H_2O$ И $Na^+$, $Zn^{2+}$//$B_4O_7^{2-}$, $SO_4^{2-}$—$H_2O$ ПРИ 20°С

С. М. ГУБАСАРЯН, С. Г. ИСААКЯН и Г. Г. БАБАЯН

Кироваканский филиал Ереванского политехнического института
Ереванский государственный университет

Поступило 27 XII 1972.

Методами физико-химического анализа исследованы диагональные сечения $Na_2B_4O_7$--$Ga(NO_3)_3$—$H_2O$ и $Na_2B_4O_7$—$ZnSO_4$—$H_2O$ четверных взаимных систем типа $Na^+$, $Ga^{3+}$//$B_4O_7^{2-}$, $NO_3^-$—$H_2O$ и $Na^+$, $Zn^{2+}$//$B_4O_7^{2-}$, $SO_4^{2-}$—$H_2O$ при 20°. Установлено, что образуются соединения переменного состава. Твердые фазы исследованы термографическим, рентгенографическим и ИКС методами анализа.
Рис. 4, библ. ссылок 7.

Сведения о взаимодействии тетрабората натрия с нитратом галлия и сульфатом цинка в водной среде в литературе отсутствуют. Настоящая работа посвящена физико-химическому исследованию диагональных сечений $Na_2B_4O_7$—$Ga(NO_3)_3$—$H_2O$ и $Na_2B_4O_7$—$ZnSO_4$—$H_2O$ четверных взаимных систем $Na^+$, $Ga^{3+}$//$B_4O_7^{2-}$, $NO_3^-$—$H_2O$ и $Na^+$, $Zn^{2+}$//$B_4O_7^{2-}$, $SO_4^{2-}$—$H_2O$, выяснению условий образования боратов галлия и цинка из водных растворов с установлением состава образующихся твердых фаз по методу „остатков" Шрейнемакерса и их идентификации термографическим, рентгенографическим и ИКС методами анализа.

## Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для исследования взаимночетверных систем были взяты: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «х. ч.» и вода двукратной дистилляции. Приготовленные реакционные смеси помещались в водяной термостат, где поддерживалась температура в 20° до установления равновесия, которое определялось анализом жидкой фазы. Оно наступило через 2—3 суток. Затем осадок отделялся от жидкой фазы фильтрованием. Равновесные жидкие и твердые фазы анализировались на содержание в них $Ga^{3+}$, $Zn^{2+}$, $B_4O_7^{2-}$ и $H_3BO_3$. Концентрация ионов $Ga^{3+}$ и $Zn^{2+}$ определялась комплексонометрически [1, 2, 3], тетраборат ионов — ацидиметрически, борная кислота — алкалиметрическим методом в присутствии маннита [4],

предварительно маскируя $Ga^{3+}$ и $Zn^{2+}$ комплексоном III [5, 6]. Вода определялась по разности. Жидкая фаза подвергалась физико-химическому исследованию. Удельная электропроводность жидкой фазы измерялась реохордным мостом Р-38, pH — на pH-метре ЛПУ-01, плотность определялась пикнометрически, показатель преломления — на рефрактометре РЛ-2.

Термический анализ выделенных боратов проводился на дериватографе МОМ-1100 и на пирометре Курнакова, скорость нагрева 15—20 *град/мин*.

ИК спектры поглощения записывались на спектрофотометре ИКС-14А в диапазоне от 400 до 4000 $см^{-1}$ с использованием смежных призм NaCl и LiF. Рентгенографический анализ проведен методом порошка на антикатоде (Fe и C) с режимом работы 35 *кв* 8—10 *ма*. Для изображения кривых растворимости и определения состава твердых фаз по методу „остатков" Шрейнемакерса в четверных взаимных системах $Na^+$, $Ga^{3+}//B_4O_7^{2-}$, $NO_3^-—H_2O$ и $Na^+$, $Zn^{2+}//B_4O_7^{2-}$, $SO_4^{2-}—H_2O$ при 20° пользовались диагональной проекцией из вершины угла $H_2O$ на соответствующую диагональ $Na_2B_4O_7—MeX$ [где $MeX=Ga(NO_3)_3$, $ZnSO_4$]. Для нанесения фигуративных точек системы на концентрационный треугольник за 100% принимались $Na_2B_4O_7 + MeX + H_2O$.

## Обсуждение результатов

Изотерма растворимости диагонального сечения $Na_2B_4O_7—Ga(NO_3)_3—H_2O$ (рис. 1) четверной взаимной системы $Na^+$, $Ga^{3+}//B_4O_7^{2-}$, $NO_3^-—H_2O$ при 20° характеризуется наличием двух ветвей кристаллизации. Первая отвечает кристаллизации $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и имеет сравнительно незначительную протяженность. Вторая с содержанием азотнокислого галлия в жидкой фазе от 0,59 до 16,74 масс. % соответствует кристаллизации боратов галлия переменного состава:

$$xGa_2O_3 \cdot yNa_2O \cdot zB_2O_3 \cdot pH_2O.$$

Отсутствие ветви кристаллизации $Ga(NO_3)_3$ при 20° свидетельствует о его высокой растворимости в водных растворах и склонности системы к перенасыщению.

Диаграмма растворимости диагонального сечения $Na_2B_4O_7—ZnSO_4—H_2O$ (рис. 2) четверной взаимной системы $Na^+$, $Zn^{2+}/B_4O_7^{2-}$, $SO_4^{2-}—H_2O$ при 20° содержит три поля кристаллизации, отвечающих выделению в твердую фазу $H_3BO_3$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и боратов цинка переменного состава

$$xZnO \cdot yNa_2O \cdot zB_2O_3 \cdot nH_2O \quad \text{и} \quad xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot nH_2O.$$

Изученные зависимости физико-химических свойств равновесных насыщенных растворов четверных взаимных систем $Na^+$, $Ga^{3+}//B_4O_7^{2-}$, $NO_3^-—H_2O$ и $Na^+$, $Zn^{2+}//B_4O_7^{2-}$, $SO_4^{2-}—H_2O$, удельной электропроводности ($\varkappa$), pH, плотности ($d$) и показателя преломления ($П_c$) подтвер-

дили образование в изученных системах соединения переменного состава галлия и цинка.

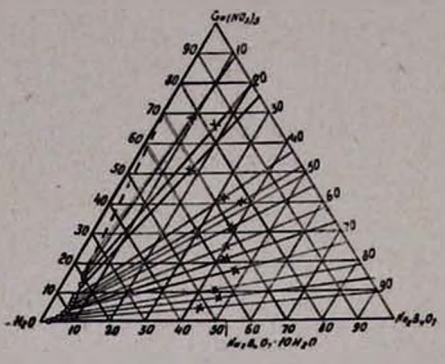

Рис. 1. Изотерма растворимоста диагонального сечения $Na_2B_4O_7$—$Ga(NO_3)_3$—$H_2O$ четверной взаимной системы $Na^+$, $Ga^{3+}$//$B_4O_7^{2-}$, $NO_3^-$—$H_2O$ при 20°.

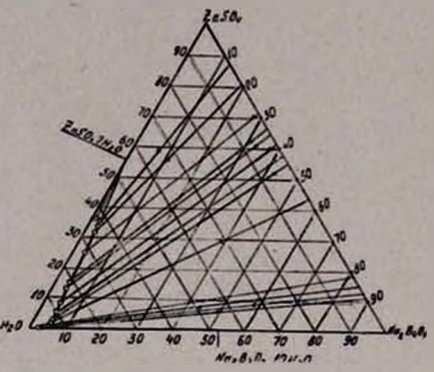

Рис. 2. Диаграмма растворимости диагонального сечения $Na_2B_4O_7$—$ZnSO_4$—$H_2O$ четверной взаимной системы $Na^+$, $Zn^{2+}$//$B_4O_7^{2-}$, $SO_4^{2-}$—$H_2O$ при 20°.

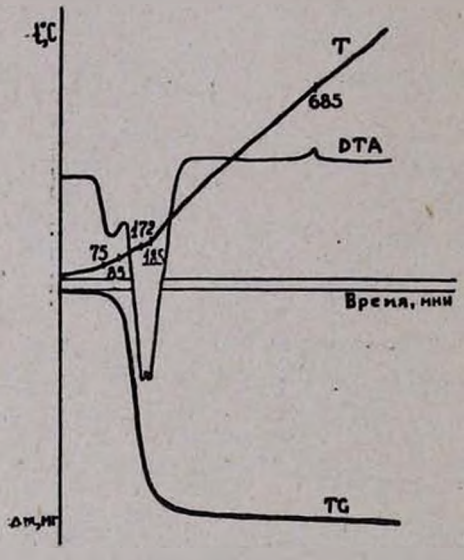


Рис. 3. Дериватограмма бората галлия переменного состава $Ga_2O_3 \cdot 9Na_2O \cdot 18B_2O_3 \cdot 18H_2O$.

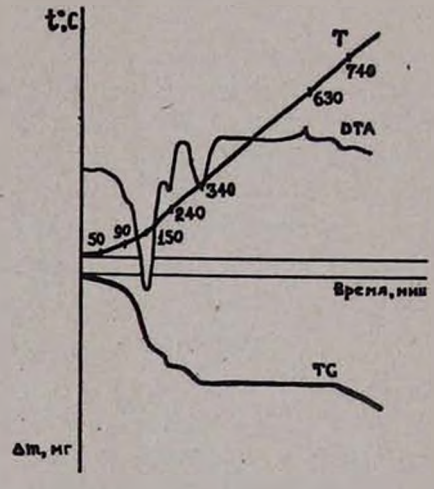


Рис. 4. Дериватограмма бората цинка $6{,}4ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 33H_2O$.

Для подтверждения индивидуальности полученных боратов цинка и галлия отдельные образцы твердой фазы были исследованы термографически, ИК спектроскопически и рентгенографически. Анализ термограмм показал, что изученные образцы имеют разные кривые нагревания. Для иллюстрации приводятся дериватограммы только двух образцов: для бората галлия состава $Ga_2O_3 \cdot 9Na_2O \cdot 18B_2O_3 \cdot 18H_2O$ и бората

цинка состава $6,4ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 33H_2O$. На кривой нагревания $Ga_2O_3 \cdot 9Na_2O \cdot 18B_2O_3 \cdot 18H_2O$ имеются эндотермические эффекты при 75, 85, 172 и 185°, отвечающие выделению адсорбционной и кристаллизационной воды, и экзотермический эффект при 685°, отвечающий боратной перегруппировке [7].

Дериватограмма бората цинка $6,4ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 33H_2O$ (рис. 4) характеризуется эндотермическими эффектами обезвоживания при 50, 90, 150, 240 и 340° и структурным превращением при 630°. При 740° происходит разложение.

Рентгенографический анализ позволил установить различие кристаллических структур изученных образцов и рассчитать межплоскостные расстояния (dln).

Изучение ИК спектров поглощения показало, что полосы поглощения соответствуют валентным и деформационным колебаниям связи B—O различной координации $B_{(4)}$—O, $B_{(3)}$—O—$B_{(3)}$, $B_{(4)}$—O—$B_{(4)}$—$B_{(3)}$—OH и т. д.

## 20°-ՈՒՄ $Na_2B_4O_7$—$Ga(NO_3)_3$—$H_2O$ ԵՎ $Na_2B_4O_7$—$ZnSO_4$—$H_2O$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Մ. ՂՈՒԲԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԻՍԱՀԱԿՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

$Na_2B_4O_7$—$Ga(NO_3)_3$—$H_2O$ և $Na_2B_4O_7$—$ZnSO_3$—$H_2O$ *համակարգերը հանդիսանում են* $Na^+$, $Ga^{3+}$//$B_4O_7^{2-}$, $NO_3^-$—$H_2O$ և $Na^+$, $Zn^{2+}$//$B_4O_7^{2-}$, $SO_4^{2-}$—$H_2O$ *փոխադարձ քառակոմպոնենտ համակարգերի անկլունագծալին կտրվածքները։*

*Այս համակարգերի լուծելիությունն ուսումնասիրվել է սկզբնական հագեցած լուծույթը չրացին թերմոստատում 20°-ում հավասարակշռության վիճակի բերելու եղանակով։*

*Համակարգի հավասարակշռության հաստատվելու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը պարբերաբար ստուգելով։ Պինդ ֆազի բաղադրությունը որոշվել է Շրեյնեմակերսի «մնացորդների» եղանակով։*

$Na_2B_4O_7$—$Ga(NO_3)_3$—$H_2O$ *համակարգի լուծելիության իզոթերմը բնութագրվում է բյուրեղացման երկու դաշտով, նատրիումի տետրաբորատի տասմոլ. չրով և գալիումի բորատի փոփոխական բաղադրությամբ ֆազի դաշտով։*

$Na_2B_4O_7$—$ZnSO_4$—$H_2O$ *իզոթերմին համապատասխանում է բյուրեղացման երեք դաշտ, որոնցից երկուսը՝ ելանյութերի բյուրեղացմանը, իսկ երրորդը՝ փոփոխվող բաղադրության ֆազերին։*

*Ստացված պինդ ֆազերի անհատականությունն ապացուցված է թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոգրաֆիկ անալիզներով և ԻԿ սպեկտրների տվյալներով։*

## PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF DIAGONAL SECTIONS $Na_2B_4O_7$—$Ga(NO_3)_3$—$H_2O$ AND $Na_2B_4O_7$—$ZnSO_4$—$H_2O$ FOUR-MEMBER MUTUAL SYSTEM $Na^+$, $Ga^{3+}$//$B_4O_7^{2+}$, $NO_3^-$—$H_2O$ AND $Na^+$, $Zn^{2+}$//$B_4O_7^{2-}$, $SO_4^{2-}$—$H_2O$ AT 20°

S. M. GHUBASSARIAN, S. G. ISSAHAKIAN and H. G. BABAYAN

The solubility diagram of $Na_2B_4O_7$—$Ga(NO_3)_3$—$H_2O$ system is defined by two crystallization fields, corresponding to sodium tetraborate and gallium borate hydrates of unsteady composition. The solubility isotherm of $Na_2B_4O_7$—$ZnSO_4$—$H_2O$ system contains three branches of crystallization. The solid phases of the systems studied are identified by thermographical, UR spectroscopical and X-ray methods of analysis.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Т. В. Черкашина,* Зав. лаб., 22, 276 (1956).
2. *А. М. Дымов, А. П. Савостин,* Аналитическая химия галлия, Изд. Наука, М., 1968, стр. 99.
3. *Г. Шварценбах, Г. Флашка,* Комплексонометрическое титрование, Изд. Химия, М., 1970, стр. 264.
4. *М. Г. Васильева, В. М. Лалыкина, Н. А. Махарашвили, А. Л. Соколова, В. М. Сойфер, Н. Г. Цкирия,* Анализ бора и его органических соединений, Атомиздат, М., 1965, стр. 13.
5. *Ruggiori,* Analyt. chim. Act., 25, 145 (1961).
6. *М. Б. Щеголь, Н. Б. Бурчинская,* ЖАХ, 11, 106 (1956).
7. *А. Кешан,* Синтез боратов в водном растворе и их исследование, Изд. АН Лат. ССР, Рига, 1955, стр. 150.