

УДК 546.431

СОСТОЯНИЕ БАРИЯ В КАРБОНАТНО-АММИАЧНЫХ СРЕДАХ

Б. И. Набиванец, Ю. А. Омельченко

При производстве титаната бария и материалов на его основе широко применяется метод подготовки сырьевой шихты, основанный на осаждении металлов из водного раствора хлоридов карбонатно-аммиачной смесью [1]. Для научно обоснованного выбора оптимальных параметров проведения процесса необходимо знать состояние осаждаемых металлов в этих условиях.

В литературе поведение бария в карбонатно-аммиачных средах описано недостаточно подробно. Опубликовано значительное число работ по определению произведения растворимости BaCO_3 (ПР), однако полученные значения $\lg \text{ПР}$ колеблются от $-7,77$ до $-9,40$. Наиболее достоверным, по-видимому, следует считать последнее значение, полученное в работе [2] радиоизотопным методом.

Авторами работы [3] определена константа устойчивости гидрокарбонатного комплекса бария, однако полученные ими результаты вызывают сомнения, поскольку исследования проводились при кислотности раствора $\text{pH} \approx 4$, когда выход комплекса не превышал 0,2 %, а экспериментальные данные были соизмеримы с погрешностью опытов.

Недостаточно полно описано в литературе влияние солей аммония на растворимость карбоната бария. Так, в [4, с. 71] лишь упоминается, что BaCO_3 «растворим в растворах NH_4Cl и NH_4NO_3 уже на холоде с образованием комплексов». Способ определения фазы BaCO_3 в титанате бария, основанный на избирательном растворении ее в 5 %-ном растворе NH_4Cl , описан в статье [5]. Количественные данные по растворимости в этих работах отсутствуют. В [6] предпринята попытка определить степень влияния концентрации нитрата аммония на весовое определение бария в виде карбоната, но полученные результаты не дают какой-либо общей картины и применимы только в данном конкретном случае. Химизм влияния NH_4^+ на растворение BaCO_3 в литературе не раскрывается.

Цель данной работы — изучить состояние бария в карбонатно-аммиачных средах. В качестве основного метода исследования был принят метод растворимости, поскольку технология получения титанатов бария связана с равновесиями в гетерогенной системе, содержащей в твердой фазе карбонат бария. Осадок BaCO_3 получали, вливая раствор хлорида бария в раствор карбоната натрия. Затем его промывали декантацией (с применением центрифугирования) до отрицательной реакции на Cl^- (по AgNO_3), после чего взмучивали его в воде и вносили определенную порцию полученной пульпы в приготовленные для изучения растворы. После установления равновесия (около 2 сут) смеси отфильтровывали от осадка и анализировали. Барий при невысоком солевом фоне ($\mu = 0,01$) определяли фотометрически с нитхромазо, при больших ионных силах — сульфатным турбидиметрическим методом; pH измеряли на приборе pH-340 . Ионную силу растворов в сериях поддерживали постоянной добавлением NaCl . Для расчетов использовали константы из работы [7]. Опыты проводили при температуре 20° .

Сначала соли аммония в систему не вводили. Была изучена зависимость растворимости карбоната бария от pH среды при постоянной концентрации карбоната натрия. Полученные данные представлены на

рис. 1 (кривая 1). Для сравнения показаны результаты расчета аналогичной зависимости (при той же концентрации карбоната) через ПР BaCO_3 (кривая 2). Экспериментальные данные превышают расчетные почти на 2 порядка. Проанализируем, какие соединения могли внести вклад в повышение растворимости карбоната бария. В условиях эксперимента можно предположить существование следующих растворимых форм бария:

$$C_{\text{Ba}} = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaHCO}_3^+] + [\text{BaCO}_3^0] + [\text{BaOH}^+], \quad (1)$$

где

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{\text{ПР}}{C_{\text{общ}}} (1 + \beta_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+] + \beta_{\text{H}_2\text{CO}_3} \beta_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+]^2); \quad (2)$$

$$\begin{aligned} [\text{BaHCO}_3^+] &= \beta_{\text{BaHCO}_3^+} [\text{Ba}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] = \beta_{\text{BaHCO}_3^+} \frac{\text{ПР} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \\ &= \beta_{\text{BaHCO}_3^+} \beta_{\text{HCO}_3^-} \text{ПР} [\text{H}^+]; \end{aligned} \quad (3)$$

$$[\text{BaCO}_3^0] = \beta_{\text{BaCO}_3} [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \beta_{\text{BaCO}_3} \text{ПР}; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} [\text{BaOH}^+] &= \beta_{\text{BaOH}^+} [\text{Ba}^{2+}] [\text{OH}^-] = \frac{\beta_{\text{BaOH}^+} \text{ПР} K_w}{[\text{H}^+] C_{\text{общ}}} (1 + \beta_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+] + \\ &+ \beta_{\text{H}_2\text{CO}_3} \beta_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+]^2). \end{aligned} \quad (5)$$

В этих уравнениях β — константы устойчивости (в том числе протолитические) соответствующих соединений; K_w — ионное произведение воды; ПР — произведение растворимости BaCO_3 ; $C_{\text{общ}}$ — общая концентрация карбоната в растворе.

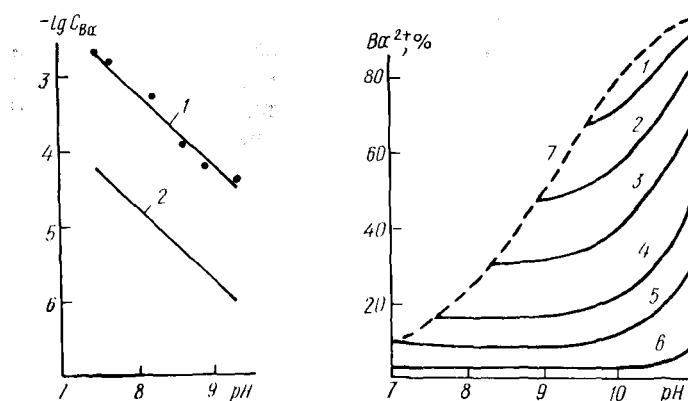


Рис. 1. Зависимость общей концентрации бария в растворе от pH среды: 1 — экспериментальные данные; 2 — расчет через ПР. $C_{\text{общ}} = 0,005 \text{ M}$, $\mu = 0,01$ (NaCl).

Рис. 2. Зависимость относительного содержания ионов Ba^{2+} в растворах от pH среды и общей концентрации карбоната $C_{\text{общ}}$, M: 1 — $5 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$; 4 — $5 \cdot 10^{-4}$; 5 — $1 \cdot 10^{-3}$; 6 — $5 \cdot 10^{-3}$; 7 — насыщенный раствор BaCO_3 в воде, свободной от углекислоты.

Как показывает расчет по уравнению (5), гидроксокомплекс в условиях эксперимента практически не образуется. В литературе нет сведений о карбонатном комплексе бария, однако если даже предположить его существование, то из данных таблицы в работе [2] можно заключить, что $[\text{BaCO}_3^0] \leq 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, то есть в изучаемых условиях эта форма не вносит существенного вклада в общее содержание металла в растворе. Таким образом, уравнение (1) приводится к следующему виду:

$$C_{\text{Ba}} = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaHCO}_3^+]. \quad (6)$$

Концентрация обоих указанных катионов в одинаковой степени зависит от pH (рис. 1), однако можно показать, что повышенное значение растворимости BaCO_3 связано не с ошибкой в определении ПР, а свидетельствует об образовании гидрокарбонатного комплекса бария. Как следует из формул (2) и (3), содержание $[\text{Ba}^{2+}]$ в растворе над осадком зависит от избытка карбоната в растворе, в то время как концентрация $[\text{BaHCO}_3^+]$ не является функцией $C_{\text{общ}}$. Результаты исследования влияния концентрации карбоната натрия на растворимость BaCO_3 в слабощелочной области (табл. 1) показывают, что основной формой, определяющей содержание бария в растворе при данных условиях, является именно $[\text{BaHCO}_3^+]$.

Таблица 1
Растворимость BaCO_3 в карбонатно-аммонийных растворах

Введено NH_4Cl , М	Введено карбоната, М	Равновесное pH	Содержание бария в растворе, М		Примечание
			Эксперимент	Расчет	
Не вводили	0,01	8,50	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	Фиксация pH ($\mu=1$)
	0,02	8,52	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	
	0,05	8,50	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$3,14 \cdot 10^{-4}$	
	0,10	8,48	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$3,28 \cdot 10^{-4}$	
0,10	Не вводили	8,03	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	Фиксация pH ($\mu=1$)
		8,00	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	
		8,00	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	
		8,01	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	
0,10	Не вводили	8,18	$8,20 \cdot 10^{-4}$	$8,88 \cdot 10^{-4}$	Без фиксации pH ($\mu \neq \text{const}$)
		8,02	$9,48 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	
		7,94	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	
		7,73	$2,59 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$	
		7,52	$4,30 \cdot 10^{-3}$	$3,49 \cdot 10^{-3}$	
		7,35	$5,23 \cdot 10^{-3}$	$5,04 \cdot 10^{-3}$	

По данным рис. 1 (кривая 1) можно рассчитать константу образования гидрокарбонатного комплекса. Из уравнения (6) следует, что

$$[\text{BaHCO}_3^+] = C_{\text{Ba}} - [\text{Ba}^{2+}] = C_{\text{Ba}} - \frac{\text{ПР}}{C_{\text{общ}}} (1 + \beta_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+] + \beta_{\text{H}_2\text{CO}_3} \beta_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+]^2). \quad (7)$$

Подставив в это уравнение выражение для $[\text{BaHCO}_3^+]$ из уравнения (3) и решив его относительно $\beta_{\text{BaHCO}_3^+}$, получим

$$\beta_{\text{BaHCO}_3^+} = \frac{C_{\text{Ba}} - \frac{\text{ПР}}{C_{\text{общ}}} (1 + \beta_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+] + \beta_{\text{H}_2\text{CO}_3} \beta_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+]^2)}{\text{ПР} \beta_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}^+]}$$

Результаты расчета константы представлены в табл. 2. Постоянство ее значений подтверждает сделанный ранее вывод о составе доминирующей в условиях опытов растворимой формы бария. Термодинамическая константа устойчивости гидрокарбонатного комплекса бария связана с концентрационным соотношением

$$\beta_{\text{BaHCO}_3^+}^{\text{терм}} = \frac{[\text{BaHCO}_3^+] \gamma_{\text{BaHCO}_3^+}}{[\text{Ba}^{2+}] \gamma_{\text{Ba}^{2+}} [\text{HCO}_3^-] \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \approx \frac{\beta_{\text{BaHCO}_3^+}}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}}}.$$

По данным работы [7], для $\mu = 0,01$ $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,675$, то есть $\beta_{\text{BaHCO}_3^+}^{\text{терм}} = 1,19 \cdot 10^4$. Это значение термодинамической константы использовали для получения расчетных значений C_{Ba} (табл. 1).

Далее мы изучили влияние солей аммония на растворимость BaCO_3 . Вначале исследовали возможность образования более растворимых аммиачных комплексов бария, поскольку в литературе отмечено

Таблица 2

Расчет концентрационной константы устойчивости BaHCO_3^+

Равновесное рН	Равновесная концентрация бария, М	$\beta_{\text{BaHCO}_3^+} \cdot 10^{-3}$
7,49	$2,13 \cdot 10^{-3}$	7,71
7,64	$1,59 \cdot 10^{-3}$	8,14
8,22	$5,38 \cdot 10^{-4}$	10,53
8,65	$1,27 \cdot 10^{-4}$	6,61
8,87	$6,25 \cdot 10^{-5}$	5,36
9,32	$4,03 \cdot 10^{-5}$	9,90
$\bar{\beta} = (8,0 \pm 2,2) \cdot 10^3$		

существование аналогичных соединений для Mg^{2+} [7], а в [4] предполагается именно такой механизм. Растворы, содержащие возрастающее количество NH_4Cl , нейтрализовывали до рН 8, а затем вносили в них осадок BaCO_3 . Как показывают данные табл. 1, повышение концентрации ионов аммония до 1 М при фиксированном значении рН не вызывает увеличения растворимости карбоната бария сверх расчетной. Это свидетельствует о том, что влияние ионов аммония на растворимость BaCO_3 не связано с обра-

зованием комплексов. Вероятно, приведенные в литературе сведения относятся к условиям проведения экспериментов, при которых кислотность среды не была постоянной (данные по рН в работах [4—6] отсутствуют). В таком случае повышенная растворимость карбоната бария, очевидно, связана с образованием при гидролизе солей аммония буферных систем с низкими значениями рН. В табл. 1 приведены значения равновесного рН и концентрации бария, полученные при растворении BaCO_3 в аммонийных растворах без регулировки кислотности среды. Возрастание концентрации NH_4Cl заметно смещает рН равновесных растворов в кислую область, и содержание бария в жидкой фазе увеличивается. Численные данные по растворимости удовлетворительно описываются полученной константой $\beta_{\text{BaHCO}_3^+}^{\text{терм}}$. По результатам этой серии можно оценить возможности метода фазового анализа, описанного в статье [5], поскольку они показывают максимальную растворяющую способность аммонийных растворов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что растворимость BaCO_3 в слабощелочных средах обусловлена образованием гидрокарбонатного комплекса бария с константой устойчивости $\beta_{\text{BaHCO}_3^+}^{\text{терм}} = 1,19 \cdot 10^4$. Присутствие катиона NH_4^+ не оказывает влияния на характер зависимости концентрации бария в растворе над осадком от рН среды.

Интересно проследить, как меняется соотношение форм Ba^{2+} и BaHCO_3^+ в зависимости от различных факторов во всей области существования карбонатно-аммиачной системы*. По рН эта область ограничена от $\text{pH} \approx 7$ (растворимость CO_2) до $\text{pH} \approx 11$ (растворимость NH_3), а по концентрации карбоната от $2 \cdot 10^{-5}$ М (растворимость BaCO_3 в воде, свободной от уголекислоты) до 2,7 М (растворимость NH_4HCO_3). Результаты расчета процентного содержания ионов Ba^{2+} в растворах различного состава приведены на рис. 2. Можно отметить две особенности: соотношение $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{BaHCO}_3^+]$ мало зависит от рН в слабощелочной области; при $C_{\text{общ}} > 0,005$ М в растворе барий практически полностью находится в виде гидрокарбонатного комплекса. Вероятно, большой разброс значений ПР в литературе связан с тем, что в работах не учитывалась эта вторая особенность карбонатной системы.

* Имеются в виду ориентировочные границы, обусловленные обычными лабораторными условиями.

1. Лимарь Т. Ф., Савоськина А. И. Получение титаната бария и ряда сегнетоэлектрических материалов на его основе методом совместного осаждения.— В кн.: Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов. М.; Л.: Наука, 1965, с. 276—281.
2. The solubility of ^{14}C — labelled barium carbonate in aqueous system / D. P. Baccanary, B. A. Bukman, M. M. Yevitz, H. A. Swain.— Talanta, 1968, 15, N 4, p. 416—417.
3. Nakayama F. S., Rasnik B. A. Bicarbonate complexes of barium and strontium.— J. Inorg., Nucl., Chem., 1969, 31, N 11, p. 3491—3494.
4. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества.— М.: Химия, 1974.— 408 с.
5. Осачев В. П., Калинин И. И., Добровольский И. П. Исследование фазообразования и роста кристаллов BaTiO_3 при термическом разложении титанилоксалата бария.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1976, 12, № 6, с. 1131—1133.
6. Teicher H. Precipitation of barium carbonate.— Analyt. Chem., 1955, 27, N 9, p. 1416—1418.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.— 480 с.

Киев. политехн. ин-т

Поступила 20.03.84

УДК 542.921+546.657—546.273

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СМЕСЕЙ ПРОПИЛАТА НЕОДИМА С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ю. Б. Бадаев, Н. А. Костромина

Электрофизические, оптические и люминесцентные свойства боратов РЗЭ были исследованы в работах [1, 2]. В литературе имеются сведения о соединениях РЗЭ с B_2O_3 [3]. Ортобораты РЗЭ получают при взаимодействии высших оксидов этих металлов с расплавленной бурой при 1000° в течение 20 ч с последующей отмывкой водой избытка буры

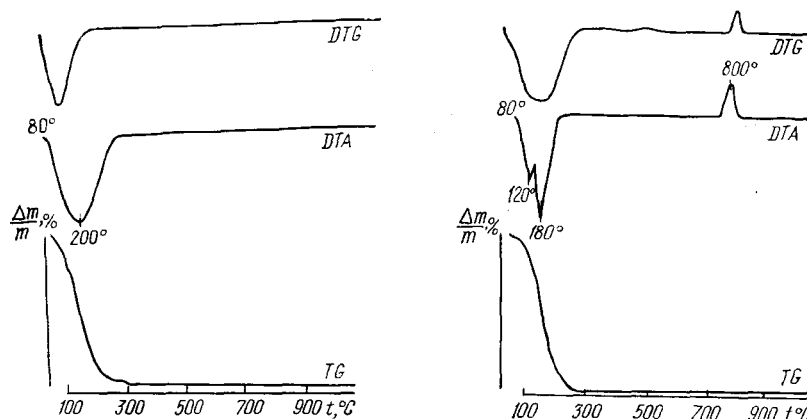


Рис. 1. Дериватограмма термического разложения пропилата неодима $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$.

Рис. 2. Дериватограмма термического разложения смеси $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ и H_3BO_3 (1:1).

[4], но таким способом в лабораторных условиях трудно синтезировать значительное количество вещества. Высокотемпературный синтез из оксидов (1200° , 20 ч) хотя и приводит к образованию сравнительно хорошо кристаллизованных продуктов, но их чистота оказывается недостаточно высокой [5].

Цель данной работы — исследовать термическое разложение смесей пропилата неодима с борной кислотой. Сведения о термическом разложении алкоколятов РЗЭ с борной кислотой, а также о продуктах термоллиза в литературе отсутствуют, вместе с тем эти вопросы могут иметь не только теоретический, но и практический интерес.