

# ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРАТОВ



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТВИЙСКОЙ ССР  
ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

# ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРАТОВ

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Под ред. проф. Г. К. ГОДЕ

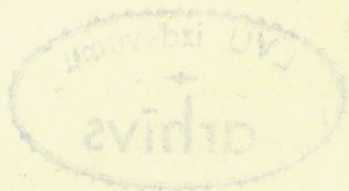
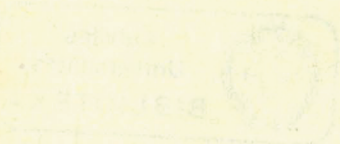


Латвийский государственный университет им. П. Стучки  
РИГА 1981

ИССЛЕДОВАНИЕ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРАТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ  
БОРАТОВ

Международный союз химиков  
Hod. bel. prof. E. K. FOLE



Национальный государственный университет им. П. С. Пана  
PHIA 1981



Профессор Август Давидович Кешан (1881—1954)

В настоящий межведомственный сборник научных трудов включено 15 статей по различным вопросам синтетических боратов и их природных аналогов. В сборник помещено несколько статей обзорного характера, в связи со столетием со дня рождения основоположника Рижской школы исследователей боратов, профессора химического факультета Латвийского государственного университета, доктора химических наук Августа Давидовича Кешана (1881—1954).

Из всех статей 11 написаны учениками и сотрудниками профессора А. Д. Кешана. Несколько работ написано молодыми исследователями, продолжающими работать над этой темой.

В сборник помещено 5 статей иногородних авторов, работающих в этом направлении и имеющих тесные научные контакты с латвийскими исследователями боратов.

Редакционная коллегия:

профессор, д-р хим. наук Г. К. ГОДЕ (отв. ред.)

профессор, д-р хим. наук Е. М. ШВАРЦ (член)

Л. А. КЛЯВИНЯ (ученый секретарь)

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Латвийского государственного университета им. П. Стучки от 24 апреля 1981 года.

И  $\frac{20502-y}{M812(11)-81}$  38.81.1802000000

© Латвийский государственный университет им. П. Стучки, 1981

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Годе Г. К. А. Д.</i> Кешан — основоположник Рижской школы химии боратов . . . . .	6
<i>Шварц Е. М.</i> Работы в области химии бора в Институте неорганической химии АН ЛатвССР . . . . .	25
<i>Годе Г. К.</i> Двадцать лет работы в области химии боратов . . . . .	44
<i>Майоре И. В.</i> Применение некристаллического бората магния для синтеза кристаллических боратов магния . . . . .	71
<i>Алкснис А. Я.</i> Реакция перехода дигидрата дибората кальция в тетрагидрат . . . . .	77
<i>Наглис В. Я.</i> Октаборат калия и кальция с содержанием кадмия . . . . .	83
<i>Скуя Б. Ф.</i> Синтез октабората рубидия и кальция из некристаллического бората кальция . . . . .	86
<i>Кондратьева В. В.</i> Исследование водных боратов кальция . . . . .	93
<i>Куркутова Е. Н., Годе Г. К.</i> Исследование структуры некоторых боратов . . . . .	100
<i>Клявия Л. А., Беркис М. К.</i> Гексаборат стронция Sr 135 . . . . .	106
<i>Швиркст Я. Я.</i> Исследование бората бария и аммония . . . . .	113
<i>Годе П. Х.</i> Применение микрокалькулятора БЗ-21 при расчетах синтезов боратов . . . . .	118
<i>Свирко Л. К., Баев А. К., Глыбин В. П.</i> Термохимическое исследование боратов марганца . . . . .	123
<i>Здановский А. Б.</i> Кинетика растворения боратов в кислотах . . . . .	132
<i>Плышевский Ю. С., Ткачев К. В.</i> Производство синтетических боратов . . . . .	141

Г. К. Года

**А. Д. КЕШАН — ОСНОВОПОЛОЖНИК  
РИЖСКОЙ ШКОЛЫ ХИМИИ БОРАТОВ**

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Профессор химического факультета Латвийского государственного университета доктор химических наук Август Давидович Кешан родился в волости Море Рижского уезда 14/26 октября 1881 года. Его родители были безземельные крестьяне арендаторы, занимались также ремеслом. Первое образование он получил в Малпилсской местной школе, а среднее образование получил в Риге. В 1902 году Кешан поступает на химическое отделение Рижского политехнического института, который окончил в 1913 году с отличием. Намечалось, что с июля 1914 года он будет работать там же ассистентом, но война помешала осуществить эти планы, и только в 1920 году он стал работать на химическом факультете Латвийского университета, сначала у профессора О. Луца, а потом у профессора В. М. Фишера. В обязанности входило проведение практических работ по аналитической химии для студентов химиков и фармацевтов. Его научная работа также была связана с аналитической химией. Кешан разработал методику отделения фосфорной кислоты в виде ортофосфата висмута. Эти исследования были обобщены в докторской диссертации, которую он успешно защитил в декабре 1929 года. С января 1930 года из университета ушел профессор М. Центнершвер. Специалиста по неорганической химии не было, и новому доктору по аналитической химии предложили временно читать курс лекций по неорганической химии. А. Кешан хорошо справился с этой обязанностью и через год был утвержден доцентом, а с 1933 года и до конца своей жизни — до 10 апреля 1954 года он является профессором по неорганической химии.

Хотя повышение А. Кешана в должности, административные обязанности в управлении факультетом, избрание деканом в течение следующих 15 лет тормозят его научную деятельность, в этот период появляются некоторые обобщающие публикации о методе отделения фосфора в виде висмутата. Кроме того,

А. Кешан перерабатывает ранее изданные таблицы для качественного анализа в солидный учебник по аналитической химии, в котором имеются сведения не только аналитического характера, но также данные по неорганической химии, включая элементы, их соединения и вопросы общего характера. Учебник выпущен в трех изданиях и в течение более двадцати лет был популярным учебником для студентов университета.



Рис. 1. А. Д. Кешан.

Во время военных действий в Риге летом и осенью 1944 года Кешан не поддавался панике, как многие его коллеги, и в критические дни следил за сохранностью имущества университета. После освобождения Риги ему временно поручили выполнять обязанности ректора университета. По инициативе и благодаря энергии Кешана принимались новые преподаватели, был наведен порядок в зданиях, и через несколько недель был налажен учебный процесс на всех факультетах.

В начале сороковых годов Кешан, не работая больше экспериментально, решил написать на латышском языке двухтомный учебник по неорганической химии. Эту книгу он завершил, но по некоторым обстоятельствам она не вышла в свет. Все же пользу эта работа принесла большую. При подробном ознакомлении с литературой Кешаном было обнаружено, что меньше всего из всех соединений исследованы бораты. Имелись только устаревшие данные, относящиеся к первой половине прошлого столетия.





Рис. 2. Здание химического факультета ЛГУ. Обозначения — X — кабинет профессора А. Д. Кешана; O — лаборатория профессора.

В более поздний период появились только отдельные работы. В больших справочниках Гмелина, Паскаля и Меллора имеется много данных о боратах, но при критическом разборе сразу видно, что они в большой мере противоречивы. Все эти работы были проделаны в то время, когда еще не существовало понятия химического равновесия, не были известны реакции между ионами, еще не нашли применения физические методы исследования. Правда, имеются работы Вант Гоффа, но в них бораты исследованы в связи с изучением солевых отложений. Работы Н. С. Курнакова и А. В. Николаева по боратам в то время в Риге не были известны.

В такой ситуации профессор разглядел в исследовании боратов пробел, который предстояло заполнить. Были проделаны первые попытки синтезировать бораты свинца. Но поскольку условия для научной работы в послевоенные годы в университете не были благоприятными, вряд ли эти опыты перешли бы стадию отдельных экспериментов и дали бы ощутимый результат.

Возможность заниматься научной работой появилась совершенно неожиданно. Весной 1946 года была создана Академия наук Латвийской ССР. Организовался Институт химии, и про-

фессору Кешану предложили руководство лабораторией неорганической химии. У новооснованной академии, конечно, никаких традиций не было, поэтому каждый из приглашенных руководителей лабораторий мог предложить темы исследований. Большинство руководителей лабораторий предлагали расширить прежнюю тематику, работа над которой уже дала результаты.



Рис. 3. Профессор А. Ф. Иевныш.

Профессор Кешан решил по-своему. Первые успешные опыты при синтезе боратов свинца дали ему уверенность, что работать в области бора перспективно. Если в природе встречается так много кристаллических боратов, частично в виде хорошо развитых крупных кристаллов, почему же не синтезировать их в лаборатории? Такой аргументации трудно было сопротивляться, директор Института химии профессор А. Ф. Иевныш поддержал это предложение и, следовательно, тематика была официально подтверждена. С июля 1946 года тематика по бору разрабатывается в Академии наук. С самого начала новая академия не располагала своим имуществом. Не было помещений, приборов и сотрудников. Работали в университете на химическом факультете в комнате рядом с кабинетом профессора. Его первыми сотрудниками были преподаватели университета, со-

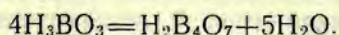
вещающие научную работу в академии с преподаванием. Но ряды скоро пополнились лаборантами, появились научные сотрудники и из университета. В течение нескольких лет появились фармацевты дипломанты — которым профессор давал работу в области химии боратов. Часть студенческих работ была выполнена на уровне, позволяющем опубликовать их в Известиях нашей академии. К работе были подключены также два аспиранта. По мере расширения работ и появления новых сотрудников, работу продолжали в своем здании академии в центре города, в так называемом «Кошкином доме», который связан своим названием двум фигурам, изображающим кошек с длинными хвостами.

Приступая к исследовательской работе, профессор уже имел зрелые взгляды относительно постановки вопроса и организации экспериментов. В этом отношении он отличался от исследователей прошлых лет, которые считали, что синтез осуществляется путем смешивания растворов и выпадением осадка, который анализировался. Однако часто таким образом получалась просто смесь различных соединений.

Кешан продумал свой подход к работе, давший хорошие результаты.

Борная кислота  $H_3BO_3$  — стабильное соединение определенного состава. Однако соли, соответствующие аниону  $BO_3^{3-}$ , почти не известны. Этому ортоборатиону соответствуют некоторые безводные соединения с трехзарядными катионами, среди них минерал еремеевит  $AlBO_3$ , также некоторые бораты группы лантанидов и редкий минерал котиит  $Mg_3(BO_3)_2$ .

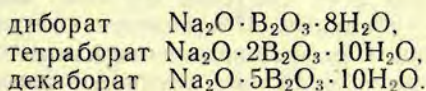
Все остальные бораты, особенно те, которые содержат воду и прямым путем связаны не с ортоборной кислотой, а с полиборными кислотами, в свободном виде не известны. В этих гипотетических кислотах имеются по 2, 4, 6, 8 и более атомов бора. В связи с этим распространилось название «полиборные кислоты». Полиборные кислоты получались в результате конденсации. Долгое время считали, что находящаяся в буре тетраборная кислота образуется из ортоборной кислоты в результате ее конденсации:



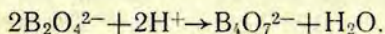
Кроме того, надо учесть, что боратионы в водном растворе могут легко переходить в другой боратион различного состава. В этом отношении борная кислота отличается от других кислот, дающих несколько стабильных анионов. Так, например, растворяя в воде ортофосфат, метафосфат или пирофосфат, соответ-

ствующие фосфорсодержащие анионы сохраняют свой состав и образуют с анионами серебра соответственно  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AgPO}_3$  и  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , которые отличаются между собой химическим составом, цветом и другими свойствами. В противоположность этому тетраборат натрия не дает с солями серебра тетраборат серебра  $\text{Ag}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Вместо него выпадают некристаллические осадки неопределенного состава. Кристаллический тетраборат серебра существует, но это соединение получается только косвенным путем.

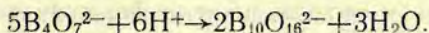
Известно, что при  $25^\circ$  из гидроксида натрия и борной кислоты из водного раствора выкристаллизовываются три различных бората. В зависимости от исходного соотношения между борной кислотой и щелочью в твердой фазе получают следующие бораты натрия:



А. Кешан считал, что состав боратнона зависит от величины рН жидкой фазы и что при изменении рН должен изменяться также состав боратнона. В сильно щелочной среде выделяется борат, в составе которого имеется диборатнон  $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ . С понижением рН из твердой фазы исчезает диборат, но образуется тетраборат. Это явление профессор объясняет следующей схемой:



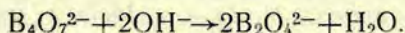
В еще более кислых средах тетраборат больше не образуется в твердой фазе, на его месте выкристаллизовывается декаборат:



С повышением величины рН, изменения протекают в обратном направлении. Из декабората образуется тетраборатнон



при дальнейшем увеличении значения рН устойчивым является диборатнон



Исходя из этих соображений, профессор сделал следующие выводы:

1. Так как указанные реакции, по существу, являются равновесными реакциями, следует принять, что в водном растворе

обычно присутствуют некоторые полиборатноны. Поэтому в обменных реакциях выделяется не только один из боратов, а более вероятно, что образуется смесь боратов. Во время осаждения боратов сильно изменяется величина рН, что, в свою очередь, вызывает изменение состава боратнона в жидкой фазе. Например, если к раствору нитрата свинца прибавляют раствор буры, то рН жидкой фазы должно изменяться в широких пределах: раствор нитрата свинца имеет рН около 4, а раствор буры — выше 9.

2. Чтобы обеспечить образование труднорастворимых боратов с определенным составом в кристаллическом виде, необходимо создать также условия, чтобы во время образования бората рН жидкой фазы не изменялось, в крайнем случае незначительно. Этот принцип постоянного рН в жидкой фазе являлся существенным условием для всех синтезов боратов, выполняемых профессором и его учениками. Постоянство рН достигалось буферными растворами. Первым применением нашел ацетатный буфер. Позднее в качестве буферных растворов применяли растворы боратов.

В то же время, когда профессор работал над первыми синтезами боратов, он создал новую номенклатуру боратов. До этого в номенклатуре боратов несколько принципов действовало, но общепризнанных принципов не было.

Таким образом, самый основной борат натрия имеет в литературе различные названия. Если его формула  $\text{NaBO}_2$ , то он называется моноборатом или метаборатом, как соль гипотетичной метаборной кислоты  $\text{HBO}_2$ . Но если пишется удвоенная формула  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ , то это соединение называют диборатом. Формулу буры можно также писать различным образом. Если пишут в виде оксидов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , то его можно назвать диборатом или биборатом натрия, но если формулу пишут в линейном виде, как  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , то самым подходящим названием будет тетраборат.

Когда А. Кешан работал в химии боратов, структуры боратов не были известны и поэтому при создании номенклатуры он не мог опираться на их строение. По этой причине он исходил из стехиометрических соотношений.

Номенклатура А. Кешана для боратов соответствует линейным формулам боратов. Большая часть боратов содержит в формуле один моль оксида  $\text{Me}_2\text{O}$  или  $\text{MeO}$  и определенное число молей  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В подобном случае число атомов металла особо не отмечается, а называется только количество атомов бора. Таким образом, из формул с оксидами и линейными формулами получают следующие названия:  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — диборат кальция;  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — тетраборат ка-

ля;  $K_2O \cdot 5V_2O_3 \cdot 8H_2O$   $K_2V_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$  — декаборат калия;  $CoO \cdot 6V_2O_3 \cdot 8H_2O$   $CoV_{12}O_{18} \cdot 8H_2O$  — додекаборат кобальта.

Но если в формуле более чем один моль основного оксида, то называют оба оксида в отдельности. Индерит  $2MgO \cdot 3V_2O_3 \cdot 15H_2O$  или  $Mg_2V_6O_{11} \cdot 15H_2O$  называется димагний гексаборатом, а соединение  $MgO \cdot 3V_2O_3 \cdot 7,5H_2O$  или  $MgV_6O_{10} \cdot 7,5H_2O$  является гексаборатом магния. Новый борат  $K_2O \cdot CaO \cdot 4V_2O_3 \cdot 12H_2O$  или  $K_2CaV_8O_{14} \cdot 12H_2O$  по этому принципу назван октаборатом калия и кальция.

Этой номенклатурой пользовался сам Кешан, его сотрудники, продолжатели работы, она распространяется также среди других авторов.

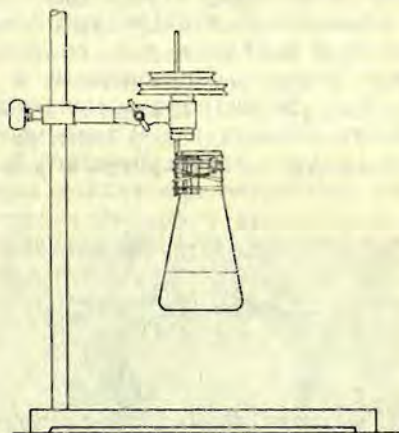


Рис. 4. Эксцентрическая качалка для перемешивания при нагревании.

Первым А. Кешаном синтезирован тетраборат свинца  $PbV_4O_7 \cdot 4H_2O$  по так называемому ацетатному способу. К раствору ацетата свинца прибавляли вычисленное количество борной кислоты. Для предотвращения цементации применяется эксцентрическая качалка. Нагревание осуществлялось электронагревателем, питающимся через понижающее напряжение трансформатора. При повышенной температуре борная кислота быстро растворяется и образуется прозрачный раствор. Но через некоторое время раствор мутнеет и под микроскопом различимы отдельные кристаллики тетрабората свинца. При дальнейшем нагревании часть воды испаряется, но одновременно удаляется и уксусная кислота. Для предотвращения потери воды по мере испарения добавляют воду небольшими порциями. Постепенно испаряется вся уксусная кислота, увеличивается объем твердой фазы. Когда запах уксусной кислоты почти исчезнет, осадки от-

фильтровывают, промывают небольшими порциями холодной воды и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Сухой препарат соответствует формуле  $PbV_4O_7 \cdot 4H_2O$ .

Получено чистое кристаллическое вещество, но синтез трудоемкий и выход небольшой. Для совершенствования метода синтеза тетрабората свинца А. Кешан разработал новый способ — полуацетатный способ синтеза тетрабората свинца. Из ацетата свинца, борной кислоты и воды получают кашицу. В такой смеси через несколько дней под микроскопом заметны отдельные кристаллики тетрабората свинца, а через две недели кристаллы в большом количестве. Эту смесь разбавляют водой и к ней прибавляют смесь тертого оксида свинца и борной кислоты в мольном отношении 1:4. Весь процесс осуществляется при комнатной температуре, без ухода кислоты. Для предотвращения цементации при синтезе использовался вращающийся круг. Вначале образовавшиеся кристаллики действуют как зародыши. Затем образовавшуюся однородную твердую фазу отфильтровывают. Осадки промывают спиртовым раствором борной кислоты и просушивают. К фильтрату прибавляют небольшое количество кристаллов зародышей и новые порции смеси оксида свинца и борной кислоты, таким образом возобновляя синтез тетрабората свинца. Полуацетатный способ лучше, чем первый метод. Отпадает испарение, то есть нет потери уксусной кислоты. Синтез протекает при комнатной температуре, выход почти стопроцентный.

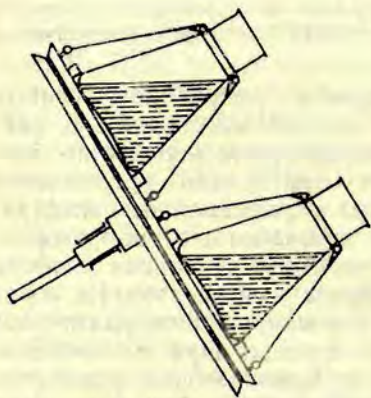


Рис. 5. Наклонный вращающийся круг для перемешивания без нагревания.

Синтез ацетата свинца профессор осуществил, интенсивно работая в течение неполного года. В такой короткий срок получить столь значимые успехи удалось благодаря тому, что А. Ке-

шан относился к работе целеустремленно, с большой энергией и энтузиазмом. Следует отметить, что большинство экспериментальных работ он выполнял сам, включая конструирование приборов и химические анализы.

Спустя год после начала первых экспериментов А. Кешан мог сдать в редакцию Известий АН ЛатвССР первую статью по боратам свинца. Появилась в печати эта работа в 1947 году.

И еще год спустя в 1948 г. в Риге состоялась первая научная конференция молодой академии. Ее организовали АН ЛатвССР совместно с Отделением химических наук АН СССР.

Эта конференция имела большое значение для продолжения работы в области химии боратов, повысила престиж выполняемых работ. Впервые в широких научных кругах стало известно, что рижские химики успешно работают над такой сложной темой. В свою очередь, проф. А. Кешан узнал от академика С. И. Вольфовича, что в Институте общей и неорганической химии АН СССР уже начиная с тридцатых годов академик Н. С. Курнаков и профессор А. В. Николаев исследовали природные бораты и занимались синтезом боратов магния и кальция. В то же самое



Рис. 6. Академик А. В. Николаев.



лето акад. С. И. Вольфович прислал профессору до сих пор в Риге не известную монографию А. В. Николаева «Физико-химическое исследование природных боратов». Летом 1951 года Кешан посетил Москву и встретился с А. В. Николаевым. Позже А. В. Николаев переехал в Новосибирск и работал директором Института неорганической химии Сибирского отделения АН СССР.

Академик А. В. Николаев всегда поддерживал тематику по боратам, давал ценные советы, когда к нему обращались и не отказывал в помощи.

Исследования расширялись. Кроме боратов свинца, исследовались также бораты других тяжелых металлов — марганца, железа, кобальта, никеля, цинка и кадмия. Предметом изучения были также бораты лития, магния, кальция, стронция и бария.

Кроме ацетатного и полуацетатного способов, для синтезов применялись также другие методы.

1. Карбонатный способ. Борная кислота, как менее летучая, вытесняет из ее водного раствора содержащийся в карбонате диоксид углерода. Метод применялся для синтеза тетрабората лития и гексаборатов кальция и стронция.

2. Синтез в щелочной среде. Способ применялся для синтеза некоторых боратов магния, кальция, стронция и бария. К раствору хлорида этих металлов прибавляли в избытке раствор бората щелочного металла или аммония. Сначала образовались некристаллические осадки, которые через несколько часов переходили в кристаллические бораты. Избыток щелочного металла в данном случае действует как буфер.

3. Синтезы с присоединением борной кислоты. Способ применялся для синтеза боратов магния, кобальта и никеля. Сперва получали некристаллические осадки. Их растворяли в растворе борной кислоты при слабом нагревании. При охлаждении выпадали тетрабораты, гексабораты и еще более кислые бораты указанных металлов.

4. Способ буры и борной кислоты. Для осаждения диборатов применялась смесь из буры и борной кислоты. Метод использован для синтеза некоторых боратов кадмия и марганца.

5. Прием гидролиза. При воздействии воды на бораты с высоким содержанием бора часть  $B_2O_3$  переходит в жидкую фазу, оставляя в твердой фазе менее кислые кристаллические бораты. Способ пригоден для синтеза боратов магния и бария.

В течение восьми лет, которые профессору А. Кешану пришлось работать по тематике боратов, всего было синтезировано около 40 различных боратов, не считая тех, которые отличаются между собой только содержанием воды. Главным образом были получены новые бораты тяжелых металлов. Для ранее

известных природных и синтетических боратов были разработаны улучшенные предписания для их синтеза. Синтезировались бораты всех типов, среди них дибораты, тетрабораты и гексабораты. Появились новые бораты типа двойных солей или комплексных соединений, в которых, наряду с тяжелым или щелочноземельным металлом, присутствуют щелочные металлы или аммоний. Получены также сложные аммиакаты меди.

Кроме самодельных приборов для перемешивания, в лаборатории приборов почти не было. Хотя главным принципом синтезов было постоянство рН, рН-метром лаборатория не располагала, и точное определение величины рН не проводилось. Частично пользовались универсальными индикаторами— бумажками, которые в ту пору были редкостью. Поэтому чаще всего помогал личный опыт и интуиция. Наличие экспериментальных данных позволяло делать выводы, которые сразу проверялись на практике.

Наряду с синтетическими достижениями, внимание было обращено также на некоторые теоретические вопросы. В этой работе принимали участие также работники других лабораторий. А. Вайвад занимался термографическим исследованием синтетических боратов. Была уточнена температура боратовой перегруппировки, установлено, что не у всех боратов этот процесс четко выражен. Значителен этот эффект у боратов с высоким содержанием бора, а у диборатов мало выражен. С. Вимба и Е. Шварц провели опыты по установлению состава боратиона в водном растворе. Для этой цели применялись методы электропроводности и криоскопии. Был определен коэффициент Вант Гоффа и, следовательно, число частиц, на которые распадается сложный боратион. Для исследования малорастворимых боратов тяжелых металлов их растворяли в растворе борной кислоты. Этими опытами доказали, что в водном растворе сложные полиборатионы распадаются на борную кислоту и метаборатион  $\text{BO}_2^-$ . Процесс распада сложного аниона происходит постепенно, число атомов бора в полиборатионе уменьшается постепенно. Директор института проф. А. Иевиньш и Я. Озол исследовали структуру синтетических боратов. Кроме исследования структуры, им пришлось синтезировать необходимые для работы монокристаллы, поскольку в лаборатории А. Кешана синтез считался успешным при постоянном химическом составе и однородной картине под микроскопом.

Непосредственно у профессора А. Кешана работали младшие научные сотрудники Г. Годе, С. Вимба, Е. Шварц, Б. Давидсоне, лаборант И. Кениньш. Из университета работали доц.

К. Штреник, ассистенты Э. Купак и Л. Накеле и студенты-дипломанты Л. Гарша, Х. Симане, Э. Плумитис, Э. Страуме, А. Мейере, Л. Епифанов, Г. Межарауп, И. Стрейпа. Появились также два аспиранта. Л. Крымова разработала в своей диссертации бораты никеля, а В. Хадорченко исследовал бораты меди. Обе диссертации были разработаны в короткое время и успешно защищены.

Исследовательские работы развивались большими темпами и плодотворно. Но профессору приходилось слышать также критические замечания относительно полезности таких исследований вообще и также практической значимости работы. Главный упрек был по поводу того, что эта тема не связана с народным хозяйством и природой Латвии. Было время, когда руководство академии хотело полностью закрыть тему по химии боратов, несмотря на несомненные успехи, завоеванный авторитет и собранных специалистов. Эти угрозы остались без последствий благодаря заслугам директора института проф. А. Иевиньша.

Но и профессор А. Кешан понимал, что необоснованные атаки могут повторяться и поэтому решил искать возможности для практического использования новосинтезированных препаратов. Работа проводилась в нескольких направлениях.

Уже в те годы в керамической промышленности существовала проблема свинца. Из-за его ядовитости запретили использовать свинец для изготовления легкоплавких глазурей. Свинец можно было бы заменить бором. Над этой проблемой работали совместно с силикатной лабораторией, но вследствие дефицитности бора невозможно было таким образом решить проблему исключения свинца из составов легкоплавких глазурей (Ю. Эйдук, Г. Года, П. Паукш, К. Кибарс, Э. Лукша).

Бораты свинца, марганца и других тяжелых металлов проверяли на пригодность для изготовления сиккативов, но убедительных результатов не получили (С. Вимба).

Неизвестно каким образом о работах проф. А. Кешана стало известно в Туркмении. И совсем неожиданно из Челекенского йодобромного завода прислали стеклянную бутылку со сбросными водами завода. Завод обратился к профессору с просьбой найти способ выделить из таких растворов бор. Был проделан ряд опытов, но решить задачу не удалось. В те годы ионообменные смолы только начинали находить применение в науке и технике. Из Московского химико-технологического института им. Менделеева в небольших количествах были получены аниониты различных марок. Из чистых растворов борной кислоты борная кислота хорошо связывалась, а в присутствии посторонних солей положительные результаты не были достигнуты.

Проводились также опыты по соосаждению бора, однако эти работы не были доведены до конца (Г. Годе).

Позиция относительно исследования боратов коренным образом улучшилась бы, если в Латвии удалось найти хотя бы минимальные залежи природных боратов. В этом отношении большие надежды вызвал минерал, полученный из рук геолога Ю. Бите. В 1951 году в его руки попал от гидрогеолога Цукерманис интересный образец, состоящий главным образом из зернистого гипса и белой массы, содержащей кальцит и в виде примесей какой-то борный минерал (всего в белой массе было около 11%  $B_2O_3$ ). В минеральных коллекциях был найден еще один подобный образец. На этикетке рукой геолога О. Меллис написано, что это гипс с кальцитом месторождения Навес сала. Началось систематическое обследование всех местных гипсовых месторождений, предельвались химические анализы на бор, но не был найден ни зернистый гипс, ни бор в гипсе и сопутствующих слоях кальцита, доломита и глины.



Рис. 7. Здание института неорганической химии — «Кошкин дом».

В октябре 1952 года в Риге состоялось первое Всесоюзное совещание по вопросам химии боратов. В ней участвовали 17 иногородних ученых. Из присланных 10 докладов было про-

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ХИМИИ

Проф. д-р А. Д. КЕШАН

# СИНТЕЗ БОРАТОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

*Под редакцией  
проф. д-ра А. Ф. Невина  
при участии  
Е. М. Шварц, Г. К. Говс,  
Я. К. Озол и А. Я. Ванвада*

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР  
РИГА 1955

Рис. 8. Титульный лист книги А. Д. Кешана «Синтез боратов в водном растворе и их исследование».

читано 7. Тематика докладов касалась главным образом теоретических вопросов, а в прениях были затронуты также производственные проблемы. По материалам совещания был выпущен сборник трудов «Химия боратов».

Эта конференция в своем роде была окончательным этапом активной научной деятельности профессора А. Кешана. На конференции и в прениях было совсем ясно, что в течение шести лет напряженной и интенсивной научной работы накопилось столько экспериментального материала, что требуется его объединить в монографию. Эта работа занимала последние полтора года жизни профессора. Туда включались все достоверные материалы, которыми располагал профессор. Основная часть книги написана самим профессором, но он не смог закончить этот труд, вышедший в свет через год после его смерти. Это и до сих пор самый объемистый труд по химии боратов, опирающийся на экспериментальные данные.

С уходом профессора А. Кешана из жизни его трудовой путь не прерывается. Работу, начатую им, продолжают и расширяют его ученики и сотрудники. Проблемы, выдвинутые профессором, успешно решаются применением современных методов исследования, использованием новых технических средств.

Интенсивно развивается химия боратов в двух научных центрах Риги — на химическом факультете Латвийского государственного университета и в Институте неорганической химии Академии наук Латвийской ССР.

Учитывая все сказанное, профессора А. Кешана с полным правом можно назвать основоположником рижской школы химии боратов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Работы А. Д. Кешана в области химии боратов

1. Кешан А. Д. О боратах свинца. — Изв. АН ЛатвССР, 1947, № 4, с. 83—98.
2. Кешан А. Д. О боратах свинца и кальция. — ОХН АН СССР и АН ЛатвССР. Рефераты докладов научной сессии, 25—28 июня 1948 г. М.—Л., 1948, с. 11.
3. Кешан А. Д. О боратах свинца. Ч. 2. — Изв. АН ЛатвССР, 1948, № 12, с. 69—79.
4. Кешан А. Д., Купак Э. Гексаборат бария. — Труды института химии АН ЛатвССР, 1950, № 1, с. 62—67.
5. Кешан А. Д., Купак Э., Вимба С. Г. Диборат бария. — Изв. АН ЛатвССР, 1951, № 3, с. 463—468.
6. Кешан А. Д., Паэгле С., Вимба С. Г. Гексаборат марганца. — Изв. АН ЛатвССР, 1951, № 6, с. 955—964.
7. Кешан А. Д., Гарша Л., Вимба С. Г. Тетраборат марганца. — Изв. АН ЛатвССР, 1952, № 5, с. 65—70.

8. Кешан А. Д. Совещание по вопросам химии боратов. — Изв. АН ЛатвССР, ОХН, 1953, № 3, с. 575—578.
9. Кешан А. Д., Вимба С. Г. Гексаборат кобальта. — Изв. АН ЛатвССР, 1953, № 3, с. 123—131.
10. Кешан А. Д., Штрэнк К. А. Тетраборат серебра. — Изв. АН ЛатвССР, 1953, № 5, с. 97—104.
11. Кешан А. Д., Шварц Е. М. Гексаборат калия и магния. — Изв. АН ЛатвССР, 1953, № 8, с. 107—114.
12. Кешан А. Д. Краткий отчет о работе совещания. — В кн.: Химия боратов. Рига, 1953, с. 5—11.
13. Кешан А. Д. Проблемы химии боратов. — В кн.: Химия боратов. Рига, 1953, с. 13—28.
14. Годе Г. К., Кешан А. Д. Синтезы боратов в водных растворах. — В кн.: Химия боратов. Рига, 1953, с. 29—43.
15. Кешан А. Д., Вимба С. Г. Додекабораты калия—кобальта и аммония—кобальта. — Изв. АН ЛатвССР, 1954, № 3, с. 115—119.
16. Кешан А. Д., Стрейпа И. Октаборат калия—бария. — Изв. АН ЛатвССР, 1954, № 5, с. 105—111.
17. Кешан А. Д., Шварц Е. М. Гексаборат аммония—магния. — Изв. АН ЛатвССР, 1954, № 8, с. 137—142.
18. Кешан А. Д., Вимба С. Г., Шварц Е. М. Состояние боратов в водном растворе (по данным электропроводности и криоскопии). I. Бораты щелочных металлов и аммония. — Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 7, с. 127—134.
19. Кешан А. Д., Межарауп Г. П. Тетраборат кадмия. — Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 7, с. 137—139.
20. Кешан А. Д., Шварц Е. М., Вимба С. Г. Состояние боратов в водных растворах. II. Бораты щелочноземельных металлов и магния. — Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 8, с. 125—131.
22. Кешан А. Д., Вимба С. Г., Шварц Е. М. Состояние боратов в водном растворе. III. Бораты тяжелых металлов. — Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 12, с. 121—124.
23. Кешан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование / Под ред. А. Ф. Иевиньша. При участии Е. М. Шварц, Г. К. Года, Я. К. Озола, А. Я. Вайвада. Рига, 1955, с. 180.
24. То же, на китайском языке. Пекин, 1959.
25. Кешан А. Д., Крымова Л. П. Гексаборат никеля. — Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 1, с. 131—138.
26. Кешан А. Д., Хадорченко В. В. Исследование системы  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ . — Уч. зап. Латв. гос. ун-та, 1957, т. 15, № 5, с. 237—246.

#### Диссертации, разработанные под руководством А. Д. Кешана

1. Крымова Л. П. Исследования в области боратов никеля. Рига, 1952.
2. Хадорченко В. В. Синтез и исследование боратов меди. Рига, 1953.
3. Вимба С. Г. Исследования в области боратов марганца и кобальта. Рига, 1954.
4. Шварц Е. М. Бораты щелочных и щелочноземельных металлов и их состояние в водном растворе. Рига, 1955.

**A. D. ĶEŠĀNS — THE FOUNDER OF RIGA SCHOOL OF BORATE CHEMISTRY**

**Summary**

August Ķešāns, professor of the Latvian State University, Chemistry faculty was born on 26 October, 1881, in Riga district. In 1902 he went to the Riga Polytechnical institute, chemistry department, where he studied under professors P. Walden (1863—1957) and C. Bischoff (1855—1908). In 1913 he graduated the institute with honours and was supposed to work at the institute. But World War I broke out and A. Ķešāns went to the front. He resumed his pedagogical career only in 1920. He was appointed assistant at the faculty of chemistry at the Latvian State University, working first under professor O. Lutz (1871—1950) and later under professor W. M. Fischer (1881—1934). A. Ķešāns published a course of qualitative and quantitative analyses for chemists and pharmacutists. Besides, he did his research in analytical chemistry. He developed a method for the separation of phosphoric acid for qualitative and quantitative analysis using basic bismuth nitrate which produces bismuth orthophosphate in acidic media. He accomplished his research by presenting Doctor's thesis in 1929. In 1930 professor M. Centnerswer (1874—1944) retired and left for Warsaw, leaving his post vacant. The university asked professor G. Tammann (1861—1938) from the Göttingen university to occupy the vacancy, but he refused. A. Ķešāns was asked to deliver the course of inorganic chemistry. He coped with the task and in 1933 was appointed professor at the Latvian University. During the next 15 years he did not do any research, but published a course of analytical chemistry in several editions. Several times A. Ķešāns was appointed dean of the Chemistry faculty but during the stormy days of 1944 he was even Rector of the university.

The post-war period was the most successful in his life. After a thorough study of chemical literature of that time, A. Ķešāns came to the conclusion, that borates were the least investigated inorganic salts. The literature data available were either out of date or incomplete, or even partially contradictory. He started to investigate borates. The research into this field would not have been a success if the Academy of Science has not been founded in Latvia at that time. A. Ķešāns started working at the Academy of Sciences and took up the study of the synthesis of borates and the determination of properties of the products obtained. The research acquired a vast scope. A. Ķešāns considered the borate ion in an aqueous



solution to be dependent on the pH value. A certain borate ion can be stable only in a comparatively narrow range of pH values and then a crystalline borate of a constant composition may form. Under different conditions several borate ions can be present in the solution simultaneously, the deposits containing a mixture of borates of varying composition that cannot pass into a crystalline state. A. Ķešāns' concept of the pH constancy proved to be very productive and made it possible to synthesize a great number of calcium, strontium, barium, copper, cobalt, nickel and manganese borates. Several times quite new compounds were obtained. In 1952 an All-Union conference on borate chemistry was held in Riga and professor Ķešāns made a report on the results of his research. He tried to summarize his scientific efforts by writing a monograph but the work was interrupted by his sudden death on April 10, 1954. The professor's work was finished by his co-workers and the monograph was published in 1955. Up to this day it is the widest study of borate chemistry based on experimental data.

The research into borate chemistry, started by late professor Ķešāns, has continuously been supplemented by new works. For some time it was guided by academician A. Ieviņš (1897—1975). At present it is carried on at the Chemistry faculty of the P. Stučka Latvian State University and at the Institute of Inorganic chemistry at the Academy of Sciences of the Latvian SSR. Today the research has acquired a much wider scope than predicted by professor A. Ķešāns.

УДК 546.273

**Е. М. Шварц**

**РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ХИМИИ БОРА  
В ИНСТИТУТЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
АН ЛАТВССР (1955—1980 гг.)**

**Институт неорганической химии АН ЛатвССР**

После смерти профессора А. Д. Кешана работы в области химии боратов возглавил академик АН ЛатвССР Альфред Фрицевич Иевиньш. Они развивались в нескольких направлениях:

1) изучение кристаллической структуры боратов, 2) термический анализ соединений бора, 3) синтез и изучение комплексных соединений бора с полиоксисоединениями, 4) изучение экстракции борной кислоты из водных растворов.

Описание работ по синтезу боратов в виде монокристаллов и расшифровке их рентгеновской структуры не входит в задачу настоящего очерка. Они достаточно подробно описаны в [1, 2]. Мы остановимся на исследованиях по термическому анализу боратов, синтезу комплексных соединений бора с органическими лигандами, изучению экстракции борной кислоты из водных растворов.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БОРАТОВ  
И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА**

Уже в монографии А. Д. Кешана «Синтез боратов в водном растворе и их исследование» была высказана мысль о том, что эффект боратовой перегруппировки не исчерпывается переходом аморфного вещества в кристаллическое, а является более сложным по своей природе.

Однако решить этот вопрос только на основе ДТА было невозможно, поэтому в 1967—1970 гг. А. Ф. Иевиньшем, А. Е. Дзене и Е. М. Шварц было предпринято детальное исследование термического разложения синтетических гексаборатов железа, никеля, кобальта, марганца и магния, а также монобората лития

методами ДТА, ДТГ, ТГ, электропроводности с одновременной идентификацией промежуточных и конечных продуктов разложения методами рентгенографии и кристаллооптики. Впервые в исследовании боратов был применен дериватограф.

Было обнаружено, что аморфные продукты, образовавшиеся в результате обезвоживания, кристаллизуются в соответствующие гексабораты еще до «боратовой перегруппировки». Это процесс медленный и поэтому не находит отражения на кривой ДТА. После боратовой перегруппировки в продуктах прокаливания обнаруживается низший борат, индивидуальный для каждого катиона, и избыток борного ангидрида, превращающийся при охлаждении в борную кислоту, идентифицированную кристаллооптически.

Гексаборат магния  $MgB_6O_{10} \cdot 7,5H_2O$  также аморфизуется при обезвоживании, и хотя до температуры боратовой перегруппировки не происходит его кристаллизация (до  $720^\circ$ ), выше «боратовой перегруппировки» в остатке обнаруживается  $MgO \cdot 2B_2O_3$  и борный ангидрид.

На ДТА различных гидратов монобората лития  $Li[B(OH)_4]$ , а также продуктов его термического разложения не обнаруживается экзотермический пик «боратовой перегруппировки». Не наблюдалось также ни аморфизации при обезвоживании, ни образования свободного  $B_2O_3$  [3—6]. В последнее время детальное исследование термического поведения некоторых природных минералов, например, сульфоборита, гидроборачита и пандермита, показало, что эффект боратовой перегруппировки имеет сложный характер и у природных боратов [7].

Вторым направлением термического анализа соединений бора в Институте неорганической химии является изучение термического поведения комплексных соединений бора. Оно было начато в 1961 г. и проводилось сначала на ФПК-55 в сочетании с газовой вольтометрией и измерением электропроводности по схеме Л. Г. Берга и Н. П. Бурмистровой, а с 1965 г. на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей и НТР-64 (В. В. Грундштейн, Е. М. Шварц). Попутно впервые были получены термоаналитические кривые многих органических полиоксисоединений — оксикислот, полиолов и др., например, d-винной кислоты, ксилотриоксиглутаровой кислоты, ксилита, маннита, сорбита, арабита, дульцита, 1,1,1-триметилэтанана, 1,1,1-триметилпропана и др. [8, 9].

Первоначально термический анализ был применен к изучению фазового состава «сухих остатков», полученных после испарения досуха смеси растворов борной кислоты и полиоксисоеди-

нения с целью обнаружения продуктов химического взаимодействия в этих системах.

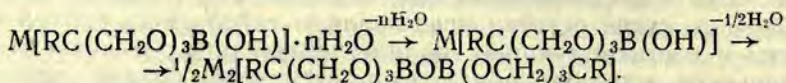
Обнаружено, что в большинстве случаев, например, в системах борная кислота—вода—пентаэритрит [10], слизевая кислота [11] и др. сухие остатки представляют собой смесь борной кислоты и соответствующего полиоксисоединения. Соединения, отличные от исходных, обнаружены в системах борная кислота—вода—метриол, этриол, адонит, l-сорбит, ксилит [12—16].

Следующим этапом было применение термического анализа в изучении взаимодействий, происходящих в системах борная кислота—полиол при нагревании. Особое значение для этих исследований имело сочетание ДТА с ТГ, ДТГ с измерениями электропроводности, так как по величине потери массы на каждом этапе термического разложения можно судить о направлении взаимодействия, а по наличию или отсутствию электропроводности — об образовании ионогенных соединений в расплаве. Было показано, что при взаимодействии борной кислоты с пентитами и гекситами при нагревании в конечном итоге образуется полимерный эфир 1:1, но промежуточной стадией взаимодействия является образование соответствующей диолборной кислоты [17]. Была предложена формула для вычисления количества мономеров в образовавшемся полимере исходя из реальных потерь воды при конденсации в сравнении с теоретически вычисленными в предположении образования бесконечных цепей без концевых групп Н и ОН.

При взаимодействии с пентаэритритом и его аналогами — метриолом и этриолом при нагревании борная кислота образует эфиры 1:1 или 1:2 [18].

Термический анализ был применен также к изучению термического поведения солей ацидокомплексов бора различного состава. Были сделаны попытки коррелировать ход термического разложения со структурой соединения. Были сняты термоаналитические кривые более 100 новых соединений в условиях быстрого и медленного нагрева. Несмотря на то, что ход термического разложения зависит от природы лиганда и катиона и строения комплекса, выявлены общие закономерности этого процесса. Термическое разложение анионных комплексов бора происходит в несколько стадий: 1) стадия дегидратации, 2) стадия разложения лиганда, 3) реакции в остатке после потери органической составляющей. Стадия дегидратации подразделяется на этапы потери кристаллизационной и координационно связанной с катионом воды, происходящие обратимо, и этап конденсации или димеризации, имеющей место в соединениях, содержащих группы В(ОН) или В(ОН)<sub>2</sub>. Например, для соеди-

нений типа  $M[R-C(CH_2O)_3B(OH)] \cdot nH_2O$  характерно выделение кристаллизационной воды и воды, выделившейся при димеризации по реакции (1):



После дегидратации следует процесс разложения лиганда. В соединениях, в которых лиганды не содержат свободных карбоксильных и гидроксильных групп — это экзотермический процесс окисления органической части молекулы, идущий обычно в два приема — до обугливания и сгорания выделившегося углерода. В случаях, когда лиганд содержит цепи —  $CH_2COOH$ , как, например, в случае солей ацидокомплексов бора с яблочной и лимонной кислотами, перед экзотермическим максимумом на ДТА всегда имеется эндотермический минимум, сопровождаемый потерей массы, которая соответствует отщеплению боковых цепей —  $CH_2-COOH$ .

Остаток после прокаливания может быть различным в зависимости от характера лиганда и типа катиона. В анионных комплексах, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы, где содержание металла эквивалентно содержанию бора, конечными продуктами термического разложения при  $600-1000^\circ$  являются бораты 1:1, хорошо идентифицируемые по точкам плавления.

В случае, если в составе лиганда имеется галоген, остаток после прокаливания представляет собой смесь хлорида и бората соответствующего катиона. Если лиганд содержит дополнительные ионы  $COO^-$ , связанные металлом, и содержание металла не эквивалентно содержанию бора, то в результате термического разложения образуется смесь карбоната и бората 1:1, при нагревании борат взаимодействует с карбонатом с вытеснением  $CO_2$ . При наличии в комплексе d-элемента последний в процессе окисления органической составляющей может восстановиться до металла [19].

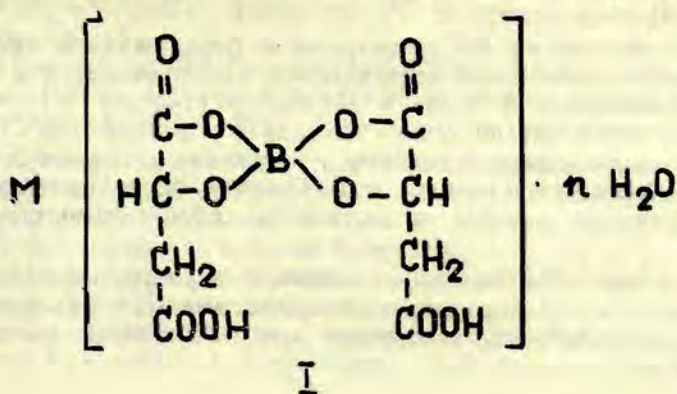
### СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА С ПОЛИОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

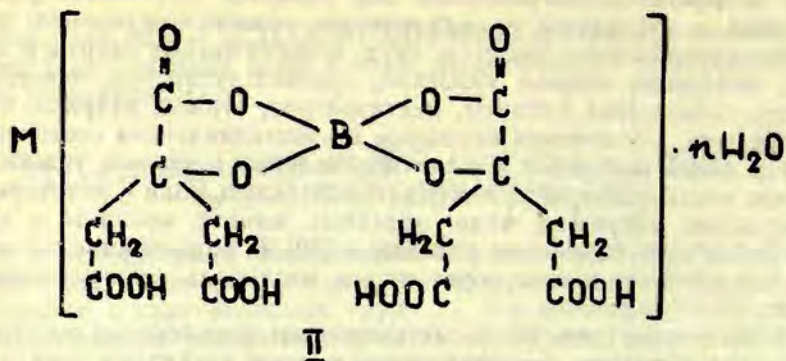
Учениками и продолжателями работ проф. А. Д. Кешана синтезированы несколько классов комплексных соединений, в кото-

рых четырехкоординированный бор является комплексообразователем, а лигандами — органические полиоксисоединения: полиоксидикарбоновые кислоты, двух- и полиатомные спирты и др. Это, например, винная, слизевая, триоксиглутаровая, аскорбиновая, глюконовая кислоты, пентаэритрит, этриол, метриол, пинакон и др. Соединения выделены в кристаллическом состоянии в виде солей щелочных и щелочноземельных металлов, только в случае пентаэритритборатов удалось выделить соли и некоторых d-металлов, например, меди, марганца, никеля, кобальта и др. Подробно эти соединения описаны в [20]. В большинстве из них бор связан в комплекс через атомы кислорода гидроксильных групп.

В последние годы были синтезированы комплексные соединения бора с такими полифункциональными лигандами, как лимонная, рацемическая яблочная кислота, 4- и 5-аминосалициловые кислоты, 5-хлор-, 5-гидроксисалициловые кислоты и др. В большинстве случаев это ацидокомплексы, изолированные в виде солей. Причем получены в кристаллическом состоянии не только соли щелочных металлов, но и соли d-элементов, даже в случае, если в качестве лигандов выступают такие оксикислоты, как лимонная и яблочная, склонные к образованию прочных комплексов с d-элементами. В кислой среде ( $\text{pH} < 1-2$ ) комплексообразование этих лигандов с d-элементами (Cu, Mn, Co, Ni и др.) подавляется и комплексообразователем становится бор, а d-элемент входит в соединение в качестве катиона. При этом, как и в случае если в качестве катиона выступают щелочные металлы, по преимуществу образуются соединения состава бор : лиганд 1 : 2 — бородималаты (I) и бородицитраты (II), содержащие кристаллизационную воду [21—23].

Их строение разбирается на примере бородицитрата калия, для которого определена структура методом рентгеноструктур-



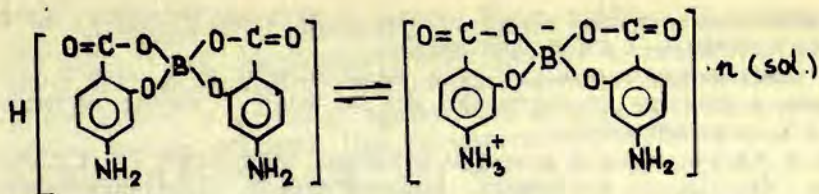


ного анализа (И. И. Звиедре). Кристаллы бороидцитрата калия  $\text{K}[(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  принадлежат к ромбопиримидальному классу, параметры элементарной ячейки  $a=10,1365$  (19) Å,  $b=11,1890$  (24) Å,  $c=33,3263$  (76) Å, простр. гр.  $\text{R}\bar{3}\text{c}$ . Число молекул в элементарной ячейке 8. Один атом кислорода от карбоксильной группы и один от спиртовой группы двух молекул лимонной кислоты реализуют связь с атомом бора, создавая два пятичленных кольца с общим четырехкоординированным атомом бора, который находится в центре искаженного тетраэдра. Расстояние бор—кислород спиртовых групп короче расстояний бор—кислород карбоксильных групп. Катион координируется пятью ближайшими атомами кислорода двух молекул комплекса и одной молекулы воды. Обе молекулы воды образуют по три водородных связи каждая.

Структура является слоистой. Слои располагаются параллельно плоскости ав и связаны между собой водородными связями [24].

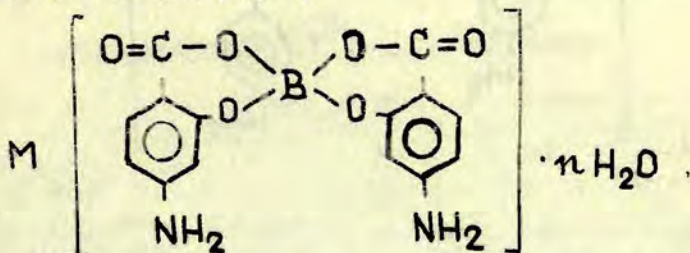
При нагревании бороидцитраты и бородималаты претерпевают последовательные превращения, заключающиеся в потере кристаллизационной воды в несколько ступеней, отщепление боковых цепей органического лиганда с образованием  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и даже янтарной кислоты, разложению и окислению спиртового борсодержащего скелета. Остаток после прокаливания в большинстве случаев представляет собой соответствующий борат.

В случае, если лигандом является пара-аминосалициловая кислота, из спиртового раствора кристаллизуется малорастворимый ацидокомплекс, возможно представляющий цвиттерин (III) [25].



III

Аналогичное соединение получено и с 5-аминосалициловой кислотой. В слабо кислой среде (рН 4—5) (бис-*p*-аминосалицил)борат депротонируется и становится возможным образование целого ряда солей, например, солей щелочных металлов, имеющих строение (IV) [26, 27]:



IV

где  $n=1,0$ .

Методом рентгеноструктурного анализа расшифрована структура бис-(*p*-аминосалицил)бората калия [28].

Бис(*p*-аминосалицил)борат калия  $\text{K}[(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{B}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в триклинной системе, параметры элементарной ячейки  $a=12,0524$ ,  $b=10,2500$ ,  $c=6,6923$  Å;  $\alpha=105,032^\circ$ ,  $\beta=106,939^\circ$ ,  $\gamma=82,321^\circ$  простр. гр.  $\text{P}\bar{1}$ . В элементарной ячейке две молекулы.

Комплексный анион бис(*p*-аминосалицил)бората образован из двух остатков *p*-аминосалициловой кислоты и содержит четырехкоординированный атом бора (среднее расстояние В—О 1,44 Å). Последний принимает участие в образовании двух шестичленных колец  $\text{COBO}(\text{CO})\text{C}$  и отклонен от средней плоскости каждого из них. Два кольца каждой из половин комплексного аниона лежат примерно в одной плоскости.

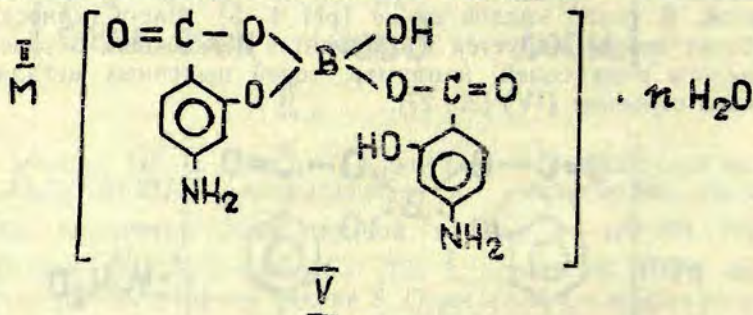
Угол между двумя плоскостями составляет  $86,5^\circ$ , катион окружен пятью ближайшими атомами кислорода из трех неидентичных комплексных анионов и молекулы воды. Последняя принимает также участие в образовании двух водородных связей



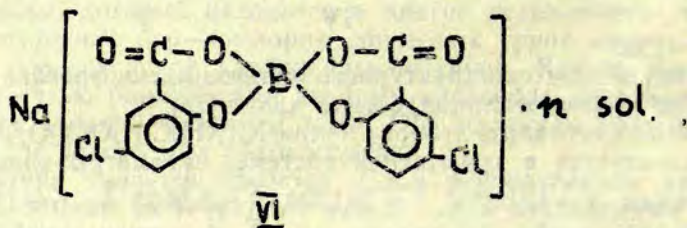
с атомом  $O_7$  карбоксильной группы от двух неидентичных молекул и одной — с аминогруппой [25].

Бис(п-аминосалицил)бораты малорастворимы в воде и этаноле, в котором диссоциируют на два иона — катион металла и комплексный анион.

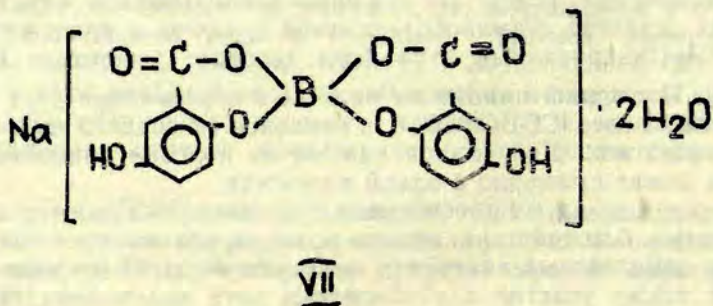
В случае, если в качестве катионов выступают  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Co$ , не исключена дополнительная координационная связь иона металла с аминогруппой. В случае  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$  соединения, возможно, имеют другое строение (V).



Синтезированы также бис(5-хлорсалицил)бораты и бис(5-гидроксисалицил)бораты щелочных металлов (VI, VII) [29]:



где  $n=0-1$



Синтезированные соединения обладают многими полезными свойствами. Так, бис(5-хлорсалицил)бораты и салицилбораты являются фунгицидами, бис(п-аминсалицил)гидроксобораты меди, кобальта и марганца эффективны в качестве биостимуляторов и микроудобрений. При предпосевной обработке ими семян сахарной свеклы в дозе 3—5 г на кг семян повышается урожай и сахаристость корнеплодов, урожай и содержание протеинов в ботве, причем выход сахара с гектара посевов может быть увеличен на 10—18%.

Бородицитраты и бородималаты меди, марганца, кобальта и цинка также повышают урожай свеклы, но в меньшей мере. Они более эффективно действуют на злаковые культуры, например, значительно повышают урожай овса и люцерны.

### ЭКСТРАКЦИЯ БОРА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

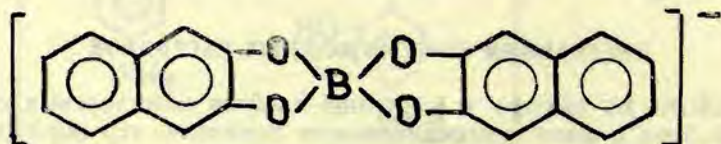
Работы по синтезу и изучению свойств комплексных соединений бора с полиоксисоединениями показали, что образование этих соединений в некоторых случаях может быть использовано для экстракции бора из водных растворов. Так было выявлено, что некоторые соли длинноцепочечных аминов бородивинной кислоты хорошо растворяются в хлороформе, спиртах и др. [30]. Этот факт привел к изучению экстракции борной и винной кислот из раствора их смесей аминами, например, тригептил-, дигептил-, динониламином и технической смесью аминов «триалкиламин». Показано (Е. Шварц, А. Бернане), что данные амины борную кислоту без добавки винной кислоты экстрагируют очень мало, однако из смесей с винной кислотой борная кислота экстрагируется. В оптимальных условиях коэффициент распределения борной кислоты достигает 8 (тригептиламин), 3,78 (дигептиламин) и 27 (динониламин), что обеспечивает степень извлечения 79—97% [31].

В системах тригептиламин—винная кислота—борная кислота и дигептиламин—винная кислота—борная кислота по преимуществу экстрагируется комплекс состава амин:винная кислота:борная кислота 2:2:1 в системе динониламин—винная кислота—борная кислота 2:1:1. Оптимальный интервал экстракции —  $pH=1-2$ . Борная кислота извлекается в органическую фазу с высокими коэффициентами распределения только из сравнительно концентрированных растворов (0,25 моль/л и выше). При понижении концентрации борной кислоты коэффициент распределения резко падает вследствие малой устойчивости бородитартратов. Трудности вызывает и рекстракция бора из органических экстрактов, так как анноны боротартратов и бородитар-

тратов различного строения устойчивы в широком интервале рН от 1 до 13.

Вследствие этого экстракция борной кислоты аминами в виде боротартратов не нашла пока практического применения.

Известно [32—34], что борная кислота образует комплексы с пирокатехином,  $\alpha$ -диоксинафталинами и их производными, способные экстрагироваться в органическую фазу в виде нонных ассоциатов с аминами и другими органическими основаниями в широком интервале рН и концентрацией. Нами установлено (П. Тельженская), что 2,3-диоксинафталин образует с борной кислотой комплексный анион:



Выделена в кристаллическом виде его аммониевая соль [35], растворимая в спиртах.

Так как 2,3-диоксинафталин и его комплексы с бором достаточно громоздкие молекулы, то можно было ожидать, что и другие его соли могут быть растворимы в органических растворителях, например, высших спиртах, что могло бы дать возможность экстрагировать бор в органическую фазу из нейтральных и слабощелочных растворов в отсутствие аминов. Однако заметная экстракция борной кислоты раствором 2,3-диоксинафталина в гексоловом спирте наблюдается только из раствора 29%-ного хлористого магния при рН=7. В случае наличия в растворе других катионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , и повышения рВ выше семи на поверхности раздела фаз выпадают осадки.

Определяющим фактором является соотношение концентраций экстрагента и борной кислоты, причем при пяти- и семикратном избытке экстрагента за один цикл может быть извлечено 94—96% борной кислоты, однако, как и в случае с аминами, экстрагируемость резко уменьшается с понижением концентрации борной кислоты в растворе. Причиной этого также является малая устойчивость комплексов. Диссоциацию комплексного аниона можно частично подавить, применяя большой избыток экстрагента. Например, при мольном отношении экстрагент/борная кислота 4:1 даже из 0,025 молярного раствора борной кислоты можно за один цикл экстракции извлечь 88% борной кислоты. Экстракция борной кислоты 2,3-диоксинафталином

резко падает с уменьшением концентрации хлористого магния в рассоле [36].

Наиболее перспективными экстрагентами борной кислоты являются β-диоли.

В Институте неорганической химии систематически изучена экстракция борной кислоты различными изомерами β-диолов, содержащими от 4 до 12 атомов углерода. В работе принимал участие коллектив сотрудников (Р. Т. Игнаш, А. Е. Дзене, А. Я. Путнинь, А. А. Бернане, И. А. Калве, Е. М. Шварц) [37—46].

Экстракционная способность некоторых β-диолов представлена в таблице. Она оценивается величиной коэффициента распределения борной кислоты D между органической и водной фазой при 25°С в равновесных условиях. В скобках указан применяемый растворитель.

Таблица

Экстракция борной кислоты β-диолами\*

Условия экстракции	pH 5—6 0,1 м Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub>	6н Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 м Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub> 29% 0,1 м Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub>	Оптимальные условия
Экстрагент	D			
1,3-бутандиол (C <sub>4</sub> )	0,16 (CHCl <sub>3</sub> )	—	4,79 (CHCl <sub>3</sub> )	
3-метил-1,3-бутандиол (C <sub>5</sub> )	0,66 (CHCl <sub>3</sub> )	—	13,8 (CHCl <sub>3</sub> )	
2-метил-2,4-пентандиол (C <sub>6</sub> )	9 (CHCl <sub>3</sub> )	4 (CHCl <sub>3</sub> )	21 (CHCl <sub>3</sub> )	22
3,5-октандиол (C <sub>8</sub> )	19 (CHCl <sub>3</sub> )	2 (CHCl <sub>3</sub> )	9 (CHCl <sub>3</sub> )	44
2-этил-1,3-гександиол (C <sub>8</sub> )	49 (CHCl <sub>3</sub> )	35 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	49 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	49
1,3-нонандиол (C <sub>9</sub> )	6 (CHCl <sub>3</sub> )	5 (CHCl <sub>3</sub> )	94 (толуол)	94
2,2-дипропил-1,3-пропандиол (C <sub>9</sub> )	10 (CHCl <sub>3</sub> )	7 (CHCl <sub>3</sub> )	12 (CHCl <sub>3</sub> )	23
2-пропил-1,3-гептандиол (C <sub>10</sub> )	14 (CHCl <sub>3</sub> )	12 (CHCl <sub>3</sub> )	32 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	47
2,6-диметил-4,6-октандиол (C <sub>10</sub> )	11 (CHCl <sub>3</sub> )	25 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	—	35
2,4-диметил-2,4-октандиол (C <sub>10</sub> )	10 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	25 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	50 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	63—95
2,4-диметил-2,4-нонандиол (C <sub>11</sub> )	—	18 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	8 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	31
2-бутил-1,3-октандиол (C <sub>12</sub> )	15 (CHCl <sub>3</sub> )	54 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	32 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	100
1,3-додекандиол	6 (CHCl <sub>3</sub> )	4 (CHCl <sub>3</sub> )	93 (CHCl <sub>3</sub> )	93 (CHCl <sub>3</sub> )

\* V<sub>о</sub> = V<sub>в</sub>, C экстрагента = 1:9 по объему или 0,5 моль/л для кристаллических диолов.

Как видно из данных таблицы, коэффициенты распределения борной кислоты сильно зависят от условий экстракции, в частности, от наличия посторонних солей в экстрагируемом растворе, природы разбавителя и др. Однако в каждом случае могут быть подобраны оптимальные условия, при которых имеют место высокие коэффициенты распределения борной кислоты от 22 до 100.

Сравнение  $\beta$ -диолов по эффективности может быть осуществлено по кривым зависимости коэффициента распределения борной кислоты — концентрация  $\beta$ -диола в разбавителе (см. рис. 1). Из рис. 1 видно, что с переходом от низших, растворимых в воде  $\beta$ -диолов с числом атомов углерода 4, 5, 6 к высшим — малорастворимым наблюдается резкое повышение коэффициента распределения борной кислоты.

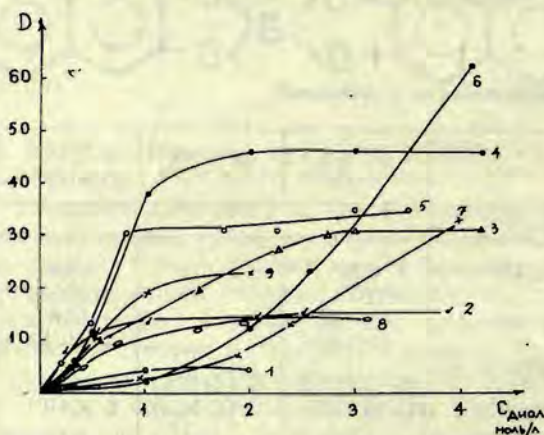


Рис. 1. Экстракция борной кислоты  $\beta$ -диолами: 1 — 3-метил-1,3-бутандиол (C<sub>5</sub>); 2 — 2-метил-2,4-пентандиол (C<sub>6</sub>); 3 — 2-этил-1,3-гептандиол (C<sub>8</sub>); 4 — 2-пропил-1,3-гептандиол (C<sub>10</sub>); 5 — 2-бутил-1,3-октандиол (C<sub>12</sub>); 6 — 2,4-диметил-2,4-октандиол (C<sub>10</sub>); 7 — 2,4-диметил-2,4-нонандиол (C<sub>11</sub>); 8 — 2,6-диметил-4,6-октандиол (в кислой среде) (C<sub>10</sub>); 9 — 2,2-дипропил-1,3-пропандиол (C<sub>8</sub>).

Присутствие посторонних солей в растворе различным образом сказывается на экстрагирующей способности  $\beta$ -диолов. В общем случае они увеличивают коэффициент распределения борной кислоты, т. е. действуют как высаливатели. Высаливающее действие измеряется коэффициентом высаливания:  $K_{\text{выс}} = \frac{D_{\text{выс}}}{D}$ , где  $D_{\text{выс}}$  — коэффициент распределения борной кислоты в системе с высаливателем,  $D$  — в той же системе без высаливателя. Наилучшими высаливателями при использовании  $\beta$ -диолов являются хлориды натрия и магния.

$\beta$ -Диолы эффективны в широком интервале рН (см. рис. 2) — от концентрированных кислот до рН=8; выше рН=8 экстрагируемость борной кислоты резко падает. Поэтому становится возможной реэкстракция бора из органической фазы в виде того или иного бората.

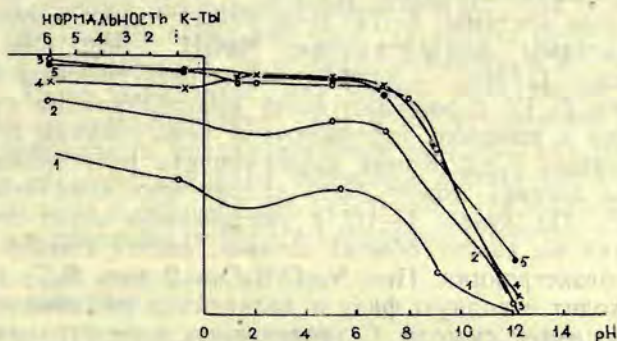


Рис. 2. Зависимость экстракции борной кислоты  $\beta$ -диолами от рН-среды: 1 — 1,3-бутандиол; 2 — 3-метил-1,3-бутандиол; 3 — 2-этил-1,3-гептандиол; 4 — 2-пропил-1,3-гептандиол; 5 — 2-бутил-1,3-октадиол.

Для удобства выбора оптимальных условий реэкстракции пришлось разработать некоторые теоретические положения. Для моделирования процесса перехода  $B_2O_3$  из органической фазы в водную были изучены системы  $B_2O_3-Na_2O-H_2O$  — экстрагент/разбавитель (А. Путнинь). Причем для удобства описания было введено понятие так называемого луча реэкстракции. Луч реэкстракции — это геометрическое место точек состава водной фазы, получаемое последовательной обработкой органической фазы определенного состава (экстракта) все увеличивающимися объемами водного раствора реэкстрагента определенной концентрации. Луч реэкстракции откладывается на треугольной диаграмме состава водной фазы: реэкстрагируемое вещество —  $H_2O$  — реэкстрагент. Каждой равновесной точке состава соответствует свойство — коэффициент реэкстракции.

$D_r = \frac{[H_3BO_3]_{\text{водн}}}{[H_3BO_3]_{\text{орг}}}$ . Это отношение концентраций борной кислоты в водной и органической фазе является величиной, обратной коэффициенту распределения. В каждой точке луча реэкстракции может быть рассчитана степень реэкстракции:

$$E_r \% = \frac{D_r \cdot 100}{D_r + V_o/V_w}$$

где  $V_{орг}$  и  $V_{водн}$  — объемы органической и водной фаз. Проиллюстрируем предлагаемый метод на примере изотермического разреза ( $25^\circ$ ) системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-2,6$ -диметил-4,6-октандиол/толуол, которая описывает реэкстракцию  $\text{B}_2\text{O}_3$  в водную фазу из экстрактов, полученных в системе  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-2,6$ -диметил-4,6-октандиол/толуол. На рис. 3 показана диаграмма состояния этой системы. I—IV лучи реэкстракции, соответствующие начальным концентрациям  $\text{NaOH}$  2,93; 4,93; 7,05 и 15,35 % масс. Цифры — коэффициенты реэкстракции. Лучи реэкстракции I—IV пересекают ветвь кристаллизации буры. Это значит, что в процессе противоточной реэкстракции будет кристаллизоваться бора. Кроме коэффициента реэкстракции, каждая точка состава может быть охарактеризована отношением  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ . По лучам I—III с увеличением этого отношения или, что то же самое, объема щелочи, растет степень и коэффициент реэкстракции. При  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=2$  весь  $\text{B}_2\text{O}_3$  практически переходит в водную фазу и дальнейшее увеличение объема щелочи не имеет смысла. С увеличением концентрации щелочи выше 7% и особенно при 15,37% увеличение отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к падению коэффициента и степени реэкстракции. Поэтому можно четко выделить область 100%-ной реэкстракции, ограниченную штриховой линией на рис. 3.

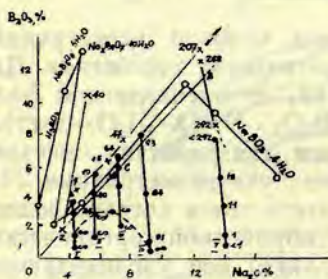


Рис. 3. Диаграмма состав—коэффициент реэкстракции в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-2,6$ -диметил-4,6-октандиол/толуол при  $25^\circ\text{C}$ : I, II, III, IV, V — лучи реэкстракции; XXX — экспериментальные точки на ветвях кристаллизации боратов, OOO — точки на ветвях кристаллизации по [56], OB — луч испарения реэкстракта.

Таким образом, применение метода лучей реэкстракции позволяет выбрать оптимальные условия для полного перевода  $\text{B}_2\text{O}_3$  в водную фазу, а также выбрать условия обработки экстракта, при которых будет кристаллизоваться требуемый борат — бора или моноборат натрия. Последний может быть выделен, если реэкстракт, например, реэкстракт состава «С» подвергнуть изотермическому испарению. Луч испарения СВ пересекает линию кристаллизации монобората натрия.

Экстракция борной кислоты  $\beta$ -диолами может быть применена для извлечения бора из солевых растворов, что имеет ог-

ромное значение, так как позволило бы значительно расширить сырьевую базу бора за счет вовлечения в сферу промышленной переработки огромных запасов борсодержащих природных вод и промышленных рассолов.

На основе экстракции борной кислоты  $\beta$ -диолами разработан целый ряд удобных и сравнительно быстрых способов отделения бора от мешающих его определению ионов [47—55]. В некоторых случаях возможно непосредственное титрование борной кислоты щелочью в органической фазе после добавления к ней воды и маннита. Точка эквивалентности может быть определена как визуально ( $\alpha$ -нафтолфталенин), так и рН-метрически. В других случаях необходима предварительная рекстракция щелочью и отделение органической фазы. Возможно применение экстракции борной кислоты  $\beta$ -диолами для отделения и последующего определения микроколичеств бора в различных объектах.

### ВЫВОДЫ

Дан обзор работ Института неорганической химии в области химии бора. Рассматриваются работы по термическому анализу боратов и комплексных соединений бора с органическими лигандами, а также приложение термического анализа к изучению взаимодействий в системах борная кислота—полиол.

Описываются работы по синтезу, изучению свойств и строения комплексных соединений бора с полиоксисоединениями (лимонной, d, l-яблочной кислотами, p-аминосалициловой кислотой и другими производными салициловой кислоты, полиоксидикарбоновыми кислотами и др.).

Рассматриваются работы по экстракции бора из водных растворов. Это, в частности, экстракция, основанная на комплексообразовании (экстракция боровинных кислот в виде ионных ассоциатов с аминами, экстракция 2,3-нафталиндиолам) и экстракция  $\beta$ -диолами, основанная на образовании эфиров. Разбирается влияние различных условий на экстракцию.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бораты и боратные системы / Под ред. Горе Г. К. Рига, 1978. 145 с.
2. Alfrēds Ieviņš dzīve un darbā. Рига, Зинатне, 1979. 285 с.
3. Schwartz E., Dzene A., Ieviņš A. Thermal decomposition of some heksaborates. — J. Therm. Anal., 1969, vol. 1, p. 279—283.
4. Schwartz E., Dzene A. Thermal decomposition of some borates. Proceedings of the first European symposium on thermal analysis London, p. 291—294.
5. Шварц Е. М., Дзене А. Е. Особенности термического разложения гексаборатов 1:3:n и сущность боратовой перегруппировки. — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 101—111.



6. Дзене А. Е. Термическое разложение моноборатов лития  $\text{LiB}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiB}(\text{OH})_4$ . — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 86—92.
7. Кондратьева В. В. Структурные и фазовые изменения в природных боратах при нагревании. — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 93—100.
8. Schwartz E. M., Grundstein V. V., Ievins A. F. Thermal investigation of polyols. I. Hexitols and pentitols. — J. Therm. Anal., 1972, vol. 4, p. 331—337.
9. Schwartz E. M., Grundstein V. V., Ievins A. F., Terauda A. A., Vegnera A. A. Thermal analysis of polyols. II. Pentaerythritol and analogous compounds. — J. Therm. Anal., 1973, vol. 5, p. 665—668.
10. Шварц Е. М., Грундштейн В. В., Иевиньш А. Ф. Комплексообразование в системе борная кислота—пентаэритрит. — ЖНХ, 1971, т. 16, вып. 2, с. 351—354.
11. Шварц Е. М., Грундштейн В. В., Иевиньш А. Ф. Термографическое изучение системы борная кислота—слизевая кислота. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1966, № 5, с. 545—550.
12. Грундштейн В. В., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Взаимодействия в системе борная кислота—метриол. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 1, с. 5—9.
13. Грундштейн В. В., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Взаимодействие в системе борная кислота—2-этил-2-метилпропандиол-1,3 (этриол). — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 3, с. 261—264.
14. Грундштейн В. В., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Комплексообразование в системе борная кислота—адонит. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1973, № 3, с. 267—270.
15. Грундштейн В. В. Комплексные соединения бора с полиолами и полиоксикислотами. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук, Рига, 1971.
16. Грундштейн В. В., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Взаимодействие борной кислоты с ксилитом. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 4, с. 387—389.
17. Schwartz E. M., Grundstein V. V., Ievins A. F. Study of the thermal reactions of boric acid with polyols. I. The interactions of boric acid with hexitols and pentitols. — J. Therm. Anal., 1975, vol. 8, p. 461—467.
18. Schwartz E. M., Grundstein V. V., Ievins A. F. Study of the thermal reactions of boric acid with polyols. II. The interactions of boric acid with pentaerythritol and analogous compounds. — J. Therm. Anal., 1975, vol. 8, p. 469—475.
19. Schwartz E., Vitol I., Sergeeva G., Bernane A., Teraud A. Thermal decomposition of some boron complexes Proceedings on 6. Internat. Conf. on Thermal Analysis. Bayreuth, 1980.
20. Шварц Е. М. Комплексные соединения бора и их применение. — Изв. АН ЛатвССР, 1976, № 5, с. 73—80.
21. Сергеева Г. С., Шварц Е. М. Комплексные соединения борной и яблочной кислоты. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1977, № 6, с. 669—673.
22. Сергеева Г. С., Шварц Е. М. Бороднитраты щелочных металлов и аммония. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1977, № 5, с. 537—544.
23. Сергеева Г. С., Шварц Е. М. Комплексные соединения, образуемые борной кислотой с лимонной кислотой и ионами металлов. — Координационная химия, 1979, т. 5, вып. 12, с. 1782—1787.
24. Звиедре И. И., Симонова А. Г., Сергеева Г. С. Рентгеноструктурное исследование бороднитратов щелочных металлов  $\text{Me}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{B}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 142—144.
25. Шварц Е. М., Марданенко В. К. Комплекс, образующийся при взаимодействии борной и *p*-аминосалициловой кислоты. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1977, № 3, с. 276—280.

26. *Марданенко В. К., Шварц Е. М.* Бис-(*p*-аминосалицил)бораты щелочных металлов. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 3, с. 259—265.
27. *Костромина Н. А., Марданенко В. К., Шварц Е. М.* Исследование дисалицилборатов и бис(*p*-аминосалицил)боратов щелочных и некоторых двухзарядных металлов методом протонного резонанса. — Координационная химия, 1980, т. 6, № 4, с. 501—507.
28. *Звиедре И. И., Марданенко В. К.* О кристаллической структуре бис(*p*-аминосалицил)бората рубидия  $Rb[(NH_2C_6H_3O_2COO)_2B] \cdot H_2O$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 495—496.
29. *Терауда А. А., Шварц Е. М., Витол И. М.* Бис(5-хлорсалицил)бораты натрия и калия. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 515—519.
30. *Бернани А. А., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф.* Бородитартраты и бородидитраты длинноцепочечных вторичных аминов. — ЖОХ, 1971, т. 41, вып. 7, с. 1550—1554.
31. *Бернани А. А., Шварц Е. М.* Экстракция борной кислоты аминами в виде солей боровинных кислот. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 520—524.
32. *Шварц Е. М.* Комплексные соединения бора с полнокислородными соединениями. — Рига, 1968.
33. *Vlačil F., Drbal K.* Extraction of boron as its complex with 2,3-naphthalenediol. — Coll. Czech. Chem. Com., 1976, vol. 41, p. 1169—1176.
34. *Vlačil F., Drbal K.* Extraction — chromatographic separation of boron on a column with stationary solution of 2,3-naphthalenediol and diphenylguanidine. Coll. Czech. Chem. Com., 1976, vol. 41, p. 996—1004.
35. *Тельженская П. Н., Шварц Е. М.* Бис(2,3-нафталиндиол)борат аммония. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 387—389.
36. *Шварц Е. М., Тельженская П. Н., Гусева Г. Ф., Остроушко Ю. И., Брусиловский П. И.* Экстракция бора из солевых растворов 2,3-нафталиндиола. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 1, с. 85—88.
37. *Калве И. А., Шварц Е. М.* Экстракция борной кислоты 2-метил-2,4-пентадиолом. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 195—198.
38. *Дзене А. Е., Бернани А. А., Шварц Е. М.* Титриметрическое определение бора после отделения его экстракцией 2-этил-1,3-гександиолом. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 3, с. 366—367.
39. *Игнаш Р. Т., Шварц Е. М., Брусиловский П. И., Тимотхеус Х. Р.-Ю., Мыттус Э. Р.* Экстракция борной кислоты 2-пропил-гептандиолом-1,3. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 145—147.
40. *Дзене А. Е., Шварц Е. М.* Применение экстракции борной кислоты 2,6-диметил-4,6-октандиолом к аналитической химии бора. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 199—202.
41. *Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Шергина С. И., Котляревский И. Л., Занина Л. С.* Экстракция борной кислоты 2,4-диметил-2,4-диолами. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 6, с. 647—650.
42. *Игнаш Р. Т., Шварц Е. М., Мыттус Э. Р., Тимотхеус Х. Р.-Ю.* Экстракция борной кислоты 2-н-бутил-1,3-октандиолом. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 1, с. 7—Ю.
43. *Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Балодэ М. М., Тельженская П. Н.* Экстракция борной кислоты алифатическими  $\beta$ -диолами. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 3, с. 268—275.
44. *Шварц Е. М., Путниць А. Я., Николаев А. В.* Лучи реэкстракции и их использование в многокомпонентных системах типа  $B_2O_3-Na_2O-H_2O$ — $\beta$ -диол/разбавитель для характеристики реэкстракции  $B_2O_3$  из органической фазы в водную. — ДАН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1381—1384.
45. *Путниць А. Я., Шварц Е. М., Николаев А. В.* Изучение системы  $H_3BO_3$ —

- NaOH—H<sub>2</sub>O—2,6-диметилдоктандиол-4,6/толуол методом лучей резкстракции. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 1, с. 49—53.
46. *Путинь А. Я., Шварц Е. М.* Изучение системы H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>—NaOH(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)—H<sub>2</sub>O—2-пропил-1,3-гептандиол/тетрахлорэтилен методом лучей резкстракции. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 547—552.
  47. *Шварц Е. М., Дзене А. Е., Иевиньш А. Ф.* Экстракционный метод отделения борной кислоты. — Зав. лаб., 1969, № 7, с. 782.
  48. *Николаев А. В., Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Иевиньш А. Ф., Котляревский И. Л., Гринева Н. И.* Экстракционный способ определения бора. I. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1972, № 12, вып. 5, с. 65—68.
  49. *Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Бернана А. А., Иевиньш А. Ф.* Определение бора в присутствии элементов III, IV и V групп периодической системы. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1974, № 5, с. 587—589.
  50. *Игнаш Р. Т., Шварц Е. М.* Определение бора 3-метил-1,3-бутандиолом в присутствии элементов III—VIII групп периодической системы. — Изв. АН ЛатвССР, 1976, № 5, с. 604—607.
  51. *Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Иевиньш А. Ф.* Определение бора в сложных смесях, содержащих индий и германий. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1973, № 1, с. 47—50.
  52. *Дзене А. Е., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф.* Определение бора в тетрафторборатах в присутствии других мешающих элементов. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 4, с. 387—389.
  53. *Годе Г. К., Давидсоне М. П., Дзене А. Е.* Экспресс-метод определения бора в фосфорсодержащих удобрениях. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1974, № 1, с. 120.
  54. *Шварц Е. М., Бернана А. А., Иевиньш А. Ф.* Экстракционный метод определения бора с колориметрическим окончанием. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1973, № 3, с. 366.
  55. *Шварц Е. М., Дзене А. Е., Бернана А. А., Путинь А. Я., Калве И. А.* О возможности экстракционно-титриметрического и экстракционно-колориметрического определения бора в зависимости от природы экстрагента. III Всесоюзная конференция по аналитической химии. Тезисы докладов, часть I. Минск, 1979, с. 177—178.
  56. *Годе Г. К., Валяшко М. Г.* — ЖНХ, 1960, т. 5, вып. 6, с. 1316—1328.

E. Schwartz

RESEARCH INTO BORON CHEMISTRY AT THE INSTITUTE  
OF INORGANIC CHEMISTRY, ACADEMY OF SCIENCES,  
LATVIAN SSR

Summary

A review of works of the Institute of Inorganic Chemistry dealing with boron chemistry has been given.

Reports on the thermal analysis of borates and complex boron compounds having organic ligands, as well as a supplement of thermal analysis in the study of mutual interaction of boric acid-polyol systems are discussed.

Works on the synthesis and study of properties and the formation of complex boron compounds with polyoxy compounds (citric acid, d, l-apple acid, n-amino salicylic acid and other derivatives of salicylic acid, polyoxydicarbonic acids etc.) are described.

Reports on the recovery of boron compounds from aqueous solutions are discussed. They involve extractions based on the formation of complexes (the extraction of boro-tartaric acids in the form of ionic associates with amines, the extraction of 2,3 — naphthalin diol) and  $\beta$  — diol extraction based on the formation of ethers. The influence of various conditions on the extraction also reviewed.

Г. К. Года

## ДВАДЦАТЬ ЛЕТ РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ХИМИИ БОРАТОВ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

На химическом факультете Латвийского государственного университета им. П. Стучки исследовательские работы в области химии боратов продолжены с 1962 года. С самого начала для синтеза боратов применялись разработанные А. Д. Кешаном принципы [1—3].

Были открыты некоторые новые соединения, улучшены методы синтеза известных боратов. На основе обширного экспериментального материала удалось сформулировать новые закономерности, имеющие место при синтезе боратов щелочноземельных металлов.

Было установлено также, что большинство боратов можно синтезировать различными, более или менее выгодными, способами. Кроме разработки теоретических основ, проведены также работы по внедрению полученных результатов в народное хозяйство [4—6].

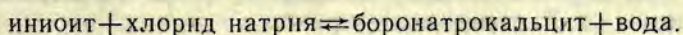
### НОВЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ

Основным условием удачного осуществления синтезов боратов и в настоящее время является принцип постоянства рН А. Д. Кешана.

По этой причине одним из самых важных факторов при выборе условий синтеза является строгое соблюдение отношения между кислой и основной частью: отношение  $B_2O_3$  к основной части. На важность этого отношения для химии боратов уже указал А. В. Николаев в своей монографии.

В природе встречается борат кальция иннипт  $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$  в виде больших прозрачных кристаллов. В системе  $CaO-B_2O_3-H_2O$  этот борат образуется очень медленно. Отношение  $B_2O_3:CaO$  в иннипте равно 1,5. Были сделаны попытки синтезировать этот борат по обменной реакции из хлорида кальция и раствора бората натрия с отношением  $B_2O_3:Na_2O = 1,5$  смешиванием 3 молей буры с 2 молями гидроксида натрия.

Если к такому раствору прибавляют раствор соли кальция, то образуются некристаллические осадки и несмотря на то, что их химический состав мало отличается от состава иннионита, они не превращаются в течение нескольких лет в кристаллический иннионит. Объяснение этого неожиданного явления следующее. В свое время Вант Гофф исследовал реакцию воздействия раствора хлорида натрия на природный иннионит и воздействию воды на боронатрокальцит. Оба эти бората связаны между собой реакцией:

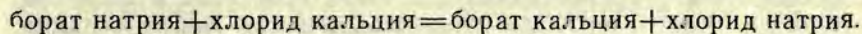


Уравнением объясняется безуспешность синтеза иннионита по обменной реакции. Побочным продуктом обменной реакции является хлорид натрия, который, как показывает уравнение, препятствует образованию иннионита.

Но, если некристаллические осадки отфильтровать и перемешать с водой, то уже через одни сутки осадки становятся кристаллическими. Таким образом была решена проблема синтеза иннионита как по скорости реакции, так и по выходу конечного продукта [8]. После удачного осуществления синтеза иннионита сделан вывод, что при систематических исследованиях синтеза боратов недостаточное внимание уделялось образованию некристаллических осадков. Ранее появление подобных осадков и их неспособность перекристаллизоваться в короткое время считали признаком неудачного подбора условий эксперимента.

На основе этого был создан так называемый способ синтеза боратов в два приема, что в свое время считали большим шагом вперед [9, 10].

При использовании для синтеза боратов способа обменной реакции требуется большой избыток бората щелочного металла:



Избыток бората натрия необходим для поддержания необходимой величины рН. Если бы для синтеза были взяты исходные вещества в стехиометрических соотношениях, то произошли бы значительные изменения в составе жидкой фазы и, следовательно, также в значении рН. При большом — пятикратном избытке бората натрия четыре пятых части взятого бората натрия остаются в растворе, следовательно, состав жидкой фазы и рН изменяются незначительно. Главная беда в том, что жидкая фаза засоряется хлоридом и становится непригодной для дальнейшего использования. От этих недостатков избавлен спо-

соб синтеза боратов кальция и других щелочноземельных металлов в два приема.

Сначала синтезируют некристаллический борат кальция. Главное внимание уделяется полноте использования бора. Подбираются условия осаждения, при которых в жидкой фазе остается не более 0,2%  $B_2O_3$ . Полученные осадки отфильтровывают и помещают в реактор с раствором бората калия, натрия или аммония. При определенных условиях в течение нескольких часов происходит кристаллизация. Процесс связан либо с отдачей, либо с присоединением  $B_2O_3$  из жидкой фазы. Кристаллы отфильтровывают. Раствор анализируют.

Прибавляя щелочь или борную кислоту, получают раствор с исходной концентрацией и вновь его используют для кристаллизации. Поскольку в этом процессе жидкая фаза не засоряется посторонними ионами, фильтрат можно использовать без ограничения, и фактически получается 100%-ный выход по бору.

Некристаллический борат кальция является общим исходным сырьем для синтеза различных боратов кальция:

- 1) в водном растворе превращается в иннит;
  - 2) в растворах боратов натрия получается боронатрокальцит и различные гидраты дибората кальция;
  - 3) в растворах боратов калия — октаборат калия и кальция и различные гидраты дибората кальция.
- Для осуществления этих процессов необходимо знать состав боратных растворов. Это определяют экспериментально.

Сначала не было известно, как долго некристаллические осадки сохраняют способность к кристаллизации. По обменной реакции при большом избытке бората щелочного металла эти осадки непрерывно находятся в контакте с жидкостью. А как с высушенным, обезвоженным или прокаленным осадком? Будет ли он перекристаллизовываться или эта способность теряется? Способность к перекристаллизации была проверена в широком интервале температур. Сам некристаллический борат кальция рентгеноаморфен, такая же картина наблюдается после его прокаливании при температуре  $520^\circ$ . После нагревания при  $720^\circ$  в рентгенограмме появляются линии, из которых самая яркая при  $d/n=3,08$ . При прокаливании выше  $800^\circ$  появляются и другие линии. В термограмме некристаллического бората кальция имеются все характерные для кристаллических боратов термические эффекты: минимумы, связанные с обезвоживанием и плавлением, и максимум — с боратовой перегруппировкой. При прокаливании некристаллического бората эти эффекты исчезают один за другим при различных температурах и, наконец, остается только эндотермический эффект плавления. Обработанные

таким образом препараты некристаллического бората кальция помещались в растворы боратов натрия, калия или аммония различного состава.

Выявлена высокая способность некристаллического бората кальция к кристаллизации. Препарат можно высушить и хранить годами. Даже при прокаливании его до  $520^\circ$  никакие потери в способности к кристаллизации не обнаруживаются. Выше указанной температуры прокаленный борат утрачивает способность переходить в кристаллические гидраты дибората кальция и в октабораты. Боронатрокальцит и инионт образуются даже после прокаливании при  $800^\circ$  [11]. Свойствам некристаллических боратов посвящены работы [12—14].

Для выяснения механизма перекристаллизации применялись препараты бора с повышенным содержанием изотопа В-10. Некристаллический борат кальция может переходить в инионт по следующим двум схемам:

схема А — перекристаллизация протекает в твердой фазе;

схема В — кристаллизация происходит целиком через жидкую фазу. Некристаллический борат кальция постепенно растворяется, и из раствора выкристаллизовывается более устойчивый инионт.

Для опытов использовался обыкновенный некристаллический борат кальция с составом  $\text{CaO} \cdot 1,6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}$ . Раствор бората натрия содержал 0,24%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 0,52%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В таком разбавленном растворе бората натрия образование боронатрокальцита исключено. Этот раствор был приготовлен из гидроксида натрия и борной кислоты, содержащей 85% изотоп В-10 и 15% В-11.

Если образование инионта происходит по схеме А, отношение изотопов в инионте не должно изменяться, поскольку только небольшое количество  $\text{B}_2\text{O}_3$  переходит в жидкую фазу. В таком случае в кристаллическом инионте отношение между изотопами бора остается таким, как в природных препаратах бора, т. е. отношение В-11 : В-10 = 4,308. Но если переход осуществляется по схеме В, то в кристаллическом инионте отношение между изотопами бора должно быть 0,873. Изотопный состав бора определен в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне по специально для этой цели разработанной методике. Изотопный состав синтетического инионта был определен как  $0,81 \pm \pm 10\%$ . Таким образом доказано, что перекристаллизация боратов протекает через жидкую фазу [15].

Для ускорения процесса кристаллизации боратов удобно пользоваться шаровыми мельницами. На практике этот способ нашел применение при превращении технического дибората



кальция  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в октаборат калия и кальция при изготовлении нефритованных глазурей [16].

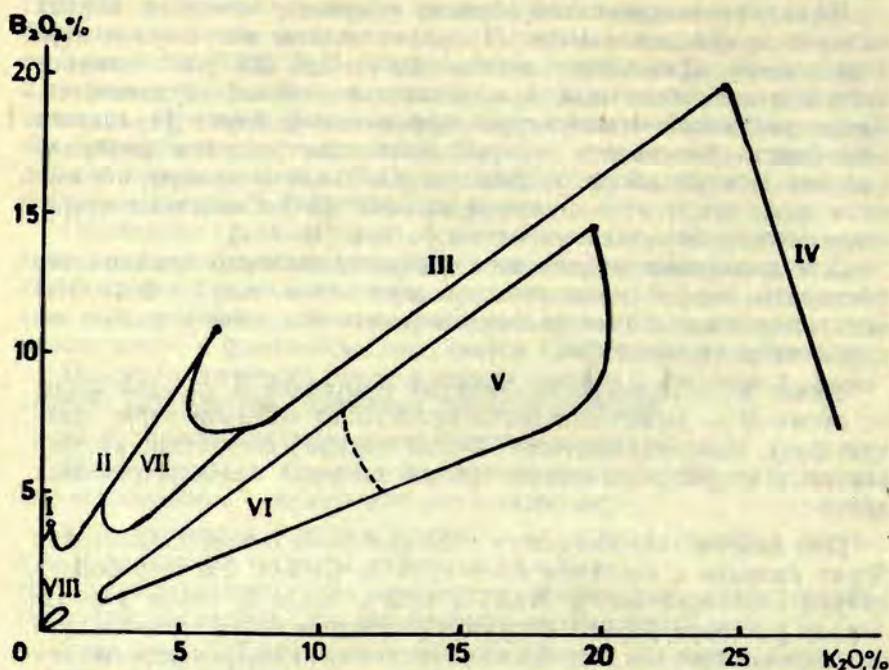


Рис. 1. Поля существования кристаллических боратов кальция в растворах боратов калия:

I—IV — ветви кристаллизации: I — борной кислоты; II — декабората калия; III — тетрабората калия; IV — дибората калия;  
 V—VIII — поля кристаллизации: V — дибората кальция, тетрагидрата; VI — дибората кальция, гексагидрата; VII — октабората калия и кальция; VIII — инионита.

Исходя из того, что некристаллический борат кальция является общим исходным веществом для синтеза других боратов кальция, в дальнейшем было определено, при каких концентрациях боратов натрия, калия или аммония образуются соответствующие бораты кальция. Выяснилось, что каждому из указанных боратов соответствует свое поле кристаллизации в областях ненасыщенных растворов боратов натрия, калия или аммония. На рис. 1 показана изотерма растворимости системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  с ветвями кристаллизации борной кислоты, декабората калия, тетрабората калия и дибората калия. Под изотермой размещаются области ненасыщенных растворов бо-

ратов калия соответствующих полей кристаллизации боратов кальция. Наименьшее поле кристаллизации занимает инициал, образующийся только в очень разбавленных растворах боратов калия. Поэтому местонахождение его поля непосредственно у точки воды, в начале системы координат. Поле кристаллизации октабората калия и кальция  $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$  примыкает к ветвям кристаллизации декабората калия и тетрабората калия. Согласно основным растворам боратов калия соответствуют поля кристаллизации двух гидратов дибората кальция. В более концентрированных растворах образуется тетрагидрат  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ , а в менее концентрированных существует гексагидрат  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$ . Клинообразная форма полей кристаллизации боратов обусловлено отношением  $B_2O_3 : K_2O$ , которое в свою очередь, связано со значением pH и имеет важное значение для синтеза боратов.

Зная химический состав раствора бората калия, сразу можно сказать, какой борат в нем может образоваться и образование каких боратов не ожидается. Так, сразу видно, что в растворе с 15%  $K_2O$  и 10%  $B_2O_3$  октаборат калия и кальция  $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$  не может образоваться, но при таких условиях получается диборат кальция  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ ; если же поместить  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$  в раствор с 5%  $K_2O$  и 5%  $B_2O_3$ , он превратится в октаборат калия и кальция [17—19].

Таким образом, несмотря на то, что бораты образуются в многокомпонентных системах, для полного отражения всех факторов, определяющих образование кристаллических боратов, достаточно обыкновенной системы координат в плоскости. При синтезе боратов химический состав жидкой фазы соответствует полю кристаллизации и изменяется по прямым кристаллизации. Для каждого процесса образования боратов все прямые кристаллизации пересекаются в одной точке, получившей обозначение «точка А». Кристаллизация боратов может начинаться также в растворах вне поля кристаллизации, но состав конечной жидкой фазы должен находиться в поле кристаллизации. В подобном случае для кристаллизации используют побочное поле. Это показано на рис. 2. Образование какого-то бората протекает в указанном поле. При синтезе согласно точки  $A_2$ , имеется побочное поле. Следовательно для его синтеза можно использовать растворы борной кислоты определенной концентрации. Согласно точке  $A_3$ , для синтеза используются основные растворы бората и даже раствор гидроксида.

В исходном состоянии соль щелочноземельного металла берется с таким расчетом, чтобы состав конечной жидкой фазы не вышел из поля кристаллизации, т. е. имеется определенное «макс-

симально допустимое количество». Иначе обстоит дело, если кристаллизация начинается из побочного поля. В таком случае в силу вступают два требования. Для достижения поля кристаллизации прибавляют «минимально требуемое количество» соли кальция. По достижении этой границы руководствуются «максимально допустимым количеством».

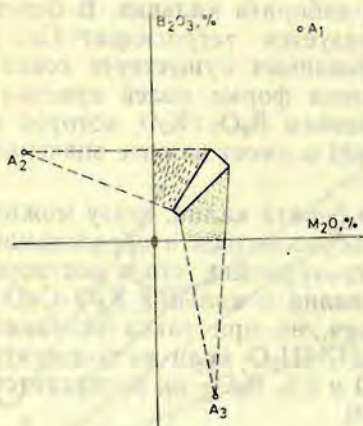


Рис. 2. К понятию «побочное поле» (заштриховано).

Более подробно суть исследований отражена в работах [20—25]. В нескольких случаях косвенным путем можно определить состав твердой фазы, например, для установления содержания кристаллизационной воды. Метод был проверен для кристаллогидратов  $CaO \cdot V_2O_3 \cdot 6H_2O$  и  $CaO \cdot V_2O_3 \cdot 4H_2O$ . Применяется плоская диаграмма, где изображается один из компонентов жидкой и твердой фаз. Из большого числа возможных пар выбирается та, которая наиболее точно показывает различия. В данном случае сравнивают содержания  $CaO$  и  $NaCl$  (см. рис. 3). Вставив данные анализа этих компонентов жидкой фазы и «остатка» в диаграмму, мы видим, что в одном случае синтезирован тетрагидрат, а в другом гексагидрат [26, 27].

В первое время синтеза боратов требовали значительных усилий. Пришлось произвести большое число опытов прежде, чем получить борат в кристаллическом виде без примесей. Вследствие обобщения и систематизации экспериментального материала, применения графических и расчетных методов в работе, стало возможным предварительно сформулировать условия синтеза: каков должен быть состав исходных растворов, сколько надо прибавить соли щелочноземельного металла и т. д.

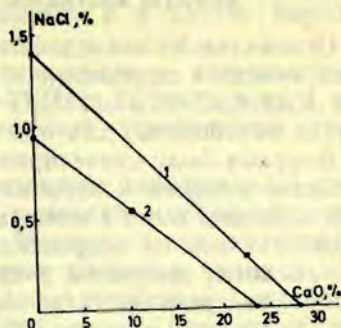
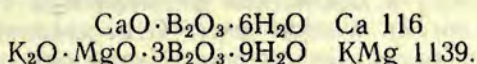
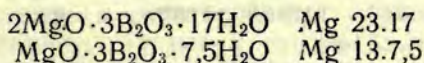


Рис. 3. Диаграмма для установления химического состава твердой фазы по методу остатка: 1 — для  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 2 — для  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

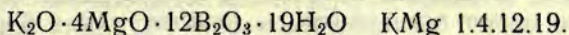
С целью облегчения работы химические формулы записывались в сокращенном виде. При этом за основу берут химические формулы в виде оксидов. Сначала пишут химический символ катиона или катионов; далее следуют цифры, обозначающие число формульных единиц оксидов. Если в формуле только однозначные коэффициенты, то между цифрами точки не ставят, например:



Двузначные коэффициенты отделяют точкой:



При сокращенном написании более сложных боратов точки рекомендуется ставить после каждого коэффициента:



Одновременно с исследованием синтеза боратов определены также их свойства — сняты термограммы и дебаграммы, изучены инфракрасные спектры, определена плотность и показатели преломления. Для некоторых боратов определена структура и энтальпия образования. Имеются микрофотографии.

Синтезы проводились как по методу обмена — растворы боратов щелочных металлов или аммония реагируют с растворами солей щелочноземельных металлов, или по методу перехода — бораты щелочноземельных металлов в растворах боратов переходят в бораты другого состава.

## БОРАТЫ КАЛЬЦИЯ

Основательно исследовались октабораты. Первым из этого ряда является описанный в 1952 году октаборат калия и кальция  $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ . К этому соединению прибавились другие октабораты, для них определен ряд свойств [28, 29].

Впервые были синтезированы четыре октабората — рубидия и кальция, рубидия и стронция, цезия и кальция, цезия и стронция. Синтезы были сложными: из хлорида рубидия или цезия были получены их гидроксиды, а затем, путем прибавления борной кислоты, получены растворы бората рубидия или цезия. В обменной реакции были большие потери дорогостоящего редкого щелочного металла [30]. При синтезе этих октаборатов по реакции перехода потеря рубидия и цезия нет, так как используется товарный гидроксид рубидия [31]. Впервые синтезирован октаборат рубидия и бария [32].

Термографическое исследование октаборатов установило, что сами октабораты и продукты их обезвоживания не обладают электропроводностью, а при температуре боратовой перегруппировки электропроводность появляется, несмотря на то, что температура плавления выше на  $100^\circ$  [33].

Октабораты получили свое название согласно номенклатуре А. Кешана, поскольку в химической формуле  $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$  имеются восемь атомов бора. Относительно строения аниона в то время данных не имелось. Путем определения инфракрасных спектров установлена идентичность спектров буры и октабората калия и кальция, откуда сделан вывод, что октабораты содержат тетраборатнион и что их строение  $K_2Ca[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$  [34].

Инфракрасной спектрографией исследовались также октабораты, содержащие стронций, рубидий и цезий. Препараты готовились в бромиде калия, в вазелиновом масле и в гексахлорбутадиене. Изменение катионов в этих боратах не влияет на размещение полос поглощения, и поэтому такие бораты не различимы инфракрасной спектроскопией при колебаниях в области  $600-1800 \text{ см}^{-1}$  [35].

Существование тетраборатионов в октаборатах подтвердилось рентгеноструктурным исследованием [36], а в работе [37] представлены также параметры элементарной ромбической ячейки решетки.

Форма кристаллов октабората калия и кальция зависит от величины рН раствора, в котором кристаллы образовались. В сильно основных средах образуются длинные иглы, но если величина рН падает до нижнего предела, то получаются почти изометрические кристаллы. Такая зависимость формы кристал-

лов от величины рН среды наблюдается и у других боратов кальция [38].

Энтальпия образования октабората калия и кальция определена калориметрически и равна  $-2457,6 \pm 2,5$  ккал·моль<sup>-1</sup>, что свидетельствует об относительно высокой устойчивости этого бората [39, 40].

Октаборат калия и кальция представляет определенный интерес в связи с тем, что это одно из немногих малорастворимых кристаллических соединений калия. Поэтому было исследовано влияние воздействия воды и растворов хлоридов калия и магния [41]. Исследовано воздействие изопропанола на октаборат калия и кальция и продукты его частичного и полного обезвоживания. Изопропанол экстрагирует частично  $V_2O_5$  из додекагидрата, а из обезвоженных препаратов — нет. Это можно объяснить переходом островного аниона в цепочечную или каркасную форму, в которых связи сильнее, чем в островном анионе [42].

Октаборат калия и кальция нашел применение при изготовлении нефритованных глазурей, где этот борат образуется в процессе изготовления глазури [43]. При помощи вычислительной техники составлена таблица для его синтеза из технического дибората калия, борной кислоты и гидроксида калия. В таблице указано содержание  $K_2O$  и  $V_2O_5$  в жидкой фазе при полном переходе дибората калия в октабората калия и кальция [44, 45].

Разработаны улучшенные методы синтеза бората калия  $2CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 9H_2O$  и мейергофферита  $2CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 7H_2O$ . Эти два бората содержат тот же самый анион, что и инионт. Для инионта установлено, что синтез требует полного отсутствия ионов щелочных металлов, так как в противном случае образуются сложные бораты. В связи с этим могут быть синтезы, когда имеются минимальные концентрации ионов щелочных металлов.

Предложен удобный способ синтеза Са 239 воздействием большого объема воды на октаборат калия и кальция [46]. По сравнению с Са 239, мейергофферит Са 237 содержит меньше воды, и поэтому, очевидно, этот борат надо синтезировать при повышенной температуре. Синтез осуществлялся при 85° по обменной реакции в разбавленных растворах [47].

Гексаборат калия, или минерал гауэрит  $CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 5H_2O$  является самым кислым боратом, который образуется в водном растворе. При 25° его поле кристаллизации занимает узкую полосу, которая в системе  $Na_2O - V_2O_5 - H_2O$  примыкает к ветвям кристаллизации борной кислоты и декабората натрия. Вследствие этого в препаратах гексабората калия часто содержится больше  $V_2O_5$ , чем соответствует формуле Са 135. Синтез Са 135 осуществляется по обменной реакции при 60°. При этой темпе-

ратуре поле его кристаллизации достаточно велико, чтобы обеспечить получение чистого продукта [48].

Диборат кальция существует в двух гидратных формах Ca 114 и Ca 116. Поля кристаллизации этих боратов находятся рядом, однако граница между полями зависит от температуры (см. рис. 4). С повышением температуры уменьшается поле кристаллизации Ca 116, а уменьшая температуру, граница между полями передвигается так, что увеличивается поле кристаллизации Ca 116. Следовательно, можно выбрать такие условия синтеза, когда гидрат с высоким содержанием воды (Ca 116) образуется при более высокой температуре, чем Ca 114 [49].

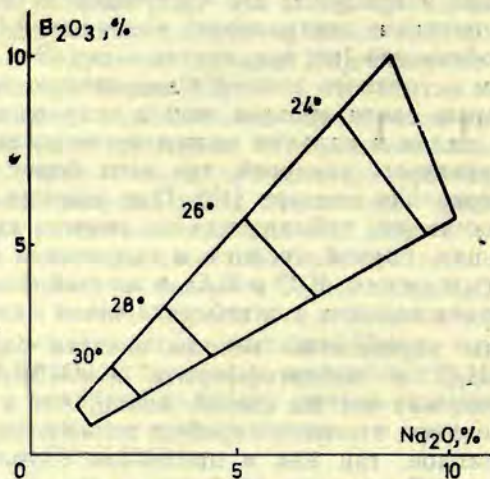


Рис. 4. Границы между гексагидратом и тетрагидратом дибората кальция в зависимости от температуры.

В работе [50] описан синтез Ca 114 из боронатрокальцита. Исходя из расчетов предполагалось, что переход осуществляется воздействием раствора гидроксида натрия на боронатрокальцит. Эксперимент в полной мере подтвердил правильность расчетов, согласно которым выполнялось, на первый взгляд, совсем абсурдное положение: для устранения натрия из бората последний погружают в раствор гидроксида натрия. Обратный процесс — синтез боронатрокальцита из технического дибората кальция Ca 112 исследован в связи с тем, что этот борат содержит натрий в труднорастворимом виде. Условия синтеза определяются малой растворимостью буры в растворах, пригодных для синтеза [51, 52].

Ввиду перспективности практического использования было исследовано воздействие воды на кристаллический синтетический боронатрокальцит и продукты его обезвоживания.

Установлено, что растворимость кристаллического боронатрокальцита меньше, чем растворимость частично обезвоженного [53]. Сравнивалось также воздействие кислот на природный и синтетический боронатрокальцит [54, 55].

## БОРАТЫ МАГНИЯ

Путем применения изомолярных серий и определения показателей преломления жидкой фазы исследовалось образование боратов магния [56]. Образованию макэлистерита и индерита при одинаковых условиях посвящена работа [57]. До настоящего времени не выяснен вопрос о содержании кристаллизационной воды в индерите. По данным, изложенным в литературе, индерит содержит 15 молекул воды, при синтезе его по различным методам, обычно получается кристаллическое соединение с 17 молекулами воды [58]. Определенный интерес вызывает сложный борат калия и магния — гексаборат калия и магния  $K_2O \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 9H_2O$ . Этот борат образуется из сравнительно концентрированных растворов бората калия, в которых присутствует тетраборат-ион  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ . При добавлении к такому раствору хлорида кальция образуется октаборат калия и кальция с таким же ионом. Если к раствору тетрабората калия прибавить хлорид магния, то получается  $KMg 1139$  с анионом  $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$  [59, 60]. В растворах хлоридов натрия, калия и магния при высоких значениях рН синтезированы три различных гидрата магния  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ ,  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$  и  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Исследование инфракрасных спектров различных гидратов дибората магния показало, что они сильно отличаются друг от друга, следовательно, строение этих боратов не подчиняется правилу Крог-Му [61]. Поскольку в природе бораты выделяются при испарении морской воды после кристаллизации галита и сильвина, систематически исследовалось образование кристаллических боратов в растворах хлоридов натрия, калия и магния в зависимости от рН раствора. В самых кислых растворах образуется декаборат калия. С повышением величины рН в твердой фазе появляются макэлистерит, индерит и, наконец, пинноит [62—68]. При кристаллизации из раствора бораты образуются в зависимости от состава раствора. Одновременно с образованием кристаллов изменяется также химический состав жидкой фазы. Эти изменения могут быть столь значительными, что получается раствор с составом, соответствующим другому борату. Но под влиянием



кристаллизующихся боратов, образование первого бората продолжается. В результате этого в растворе одинакового химического состава могут появляться бораты с различным составом

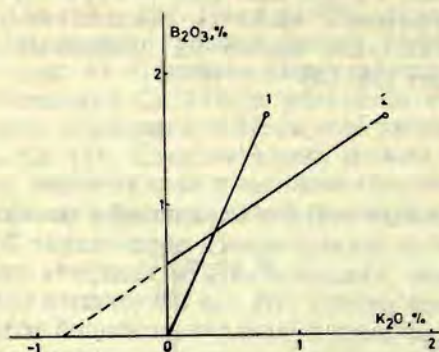


Рис. 5. Прямые кристаллизации: 1 — макэлистерита, 2 — индерита, перекрещивающиеся в одной точке.

(см. рис. 5). При определении направления прямых кристаллизаций позже было установлено, что прямые кристаллизации макэлистерита и индерита перекрещиваются в одной точке, наблюдается их парагенезис [69]. Исследованы условия образования калиборита. Этот цепочечный борат образуется при  $75^\circ$  в растворах, содержащих хлориды натрия, калия и магния, борную кислоту и гидроксид калия. Если отношение  $B_2O_3 : K_2O$  в пределах от 3 до 5, то образуется калиборит, при этом присутствие 15% хлорида натрия не препятствует его образованию. При  $25^\circ$  из таких же растворов выкристаллизовывается декаборат калия или индерит. Химический состав синтетического калиборита соответствует формуле  $K_2O \cdot 4MgO \cdot 12B_2O_3 \cdot 19H_2O$  [70, 71].

### БОРАТЫ СТРОНЦИЯ

Гексаборат стронция синтезирован ранее по ацетатному методу, или разложением карбоната стронция борной кислотой при повышенной температуре. Однако, такие приемы не дают чистого продукта. Синтез гексабората стронция  $SrO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$  осуществляется при  $25^\circ$  по обменной реакции в растворах боратов аммония, где поле кристаллизации гораздо шире. В растворах боратов натрия узкое поле кристаллизации примыкает к ветвям кристаллизации борной кислоты и декабората натрия, следовательно, получают препараты гексабората стронция с повышенным содержанием  $B_2O_3$ . Применение боратов аммония вместо боратов натрия дало положительный результат [72]. Получена

ясность относительно существования стронциевого аналога боронатрокальцита  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SrO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , который медленно образуется при воздействии растворов буры и хлорида стронция [73]. Неясные вопросы синтеза октабората калия и стронция  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SrO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  решены путем синтеза этого бората различными способами — по обменной реакции и реакциям перехода. Вследствие повышенного содержания воды этот борат не может быть изоморфным с другими октаборатами [74].

### СОСТАВ БОРАТИОНОВ В РАСТВОРЕ

Исследовано строение кристаллических боратов для большого числа природных минералов и синтетических продуктов, но имеется немало нерешенных и спорных вопросов относительно строения боратионов в растворе. В свое время А. Д. Кешан высказал мнение, что только при определенных узких пределах рН в водном растворе существует или преобладает какой-то определенный боратион, и что только в таком случае выделяются бораты в кристаллическом виде без примесей. Но если в жидкой фазе присутствуют несколько боратионов, а это бывает часто, то из такого раствора выпадают некристаллические осадки неопределенного состава.

Во время жизни А. Д. Кешана не было возможности подтвердить суждения экспериментально. В настоящее время это доказано исследованием растворов боратов методом инфракрасной спектроскопии.

При отношении  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$  от 0,5 до 1,0 в жидкой фазе присутствует моноборатион  $\text{B}(\text{OH})^-$ , а в твердой фазе выделяется диборат кальция с таким же анионом. Если отношение  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$  в пределах от 1,5 до 2,5, то в жидкой фазе содержится тетраборатион  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ , а в твердой фазе октаборат калия и кальция с таким же анионом. При отношении  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$  от 1,0 до 1,5 в жидкой фазе обнаружены совместно моноборатион и тетраборатион. В таких растворах даже при длительном контакте с раствором образуются только некристаллические осадки переменного состава [75].

### АНАЛИЗ БОРАТОВ

Наряду с синтезами боратов, пришлось также разработать некоторые новые приемы анализа полученных продуктов.

Для определения меди в боратах меди применялся йодометрический метод. Образец растворяли в кислоте, прибавляли

Йодид калия и раствор титровали тиосульфатом натрия. Содержание бора в той же навеске определяли алкалиметрически, так как присутствующие соединения не мешают этому определению [76].

Бораты уранила анализировались следующим образом. Препарат растворяли в серной кислоте. В редукторе Джонса его восстанавливали. Образовался сульфат урана (IV), который титровали перманганатом. Для определения бора сернокислый раствор пропускали через катионит для удаления урана [77].

Для определения бора в суперфосфате применялся экстракционный метод органическими растворителями [78—80].

### СИСТЕМЫ С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ И БОРАТАМИ

При выполнении синтетических работ необходимы данные о растворимости систем в присутствии соединений бора. Часть таких работ выполнялись самим автором [81—88]. При 25° были исследованы системы типа соль—борная кислота—вода. Были определены изотермы растворимости, для равновесных растворов определена плотность, вязкость, показатель преломления и pH. Изотермы подобных систем состоят из двух ветвей, которые пересекаются в моновариантной точке (см. рис. 6). Чаще всего наблюдается взаимное уменьшение растворимости, но происходит также взаимное увеличение растворимости, например

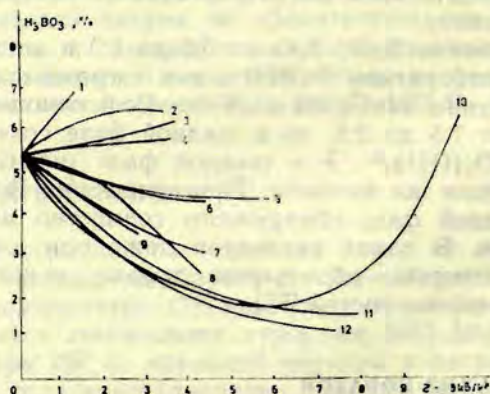


Рис. 6. Растворимость борной кислоты в растворах солей при 25°:

1 —  $K_2SO_4$ ; 2 —  $Na_2SO_4$ ; 3 —  $RbCl$ ; 4 —  $KCl$ ; 5 —  $NaSCN$ ; 6 —  $NaCl$ ; 7 —  $NaBr$ ; 8 —  $MgSO_4$ ; 9 —  $BaCl_2$ ; 10 —  $LiCl$ ; 11 —  $CaCl_2$ ; 12 —  $MgCl_2$ .

в системах с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Более сложной является система  $\text{LiCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$  [89, 90]. При небольших концентрациях хлорида лития растворимость борной кислоты уменьшается, достигая минимума растворимости при 26%  $\text{LiCl}$ . Начинается всаливание, и в моновариантной точке растворимость борной кислоты больше, чем в воде. Во всех исследованных системах минимум  $n_D$  достигается в моновариантной точке. Во взаимнонасыщенном растворе хлорида кальция и борной кислоты  $n_D$  наименьший — 0,5. В растворах хлорида магния при подобных условиях  $n_D$  1,1. Для других солей эта величина от 3 до 3,5. Максимумы плотности, показателя преломления и вязкости соответствуют моновариантной точке.

По данным А. Б. Здановского плотность раствора можно вычислить, если известно процентное содержание соли ( $P_1$ ) и коэффициент  $A_1$ . Эти коэффициенты были известны для многих солей, а для борной кислоты — нет. На основании полученных нами экспериментальных данных для борной кислоты найдено  $A_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,0016$ . Следовательно можно вычислить плотность борсодержащих растворов по формуле

$$\lg \rho = A_1 P_1 + 0,0016 P_{\text{H}_3\text{BO}_3} - 0,00126.$$

При сравнении экспериментальных данных с вычисленными очевидно, что самые большие отклонения имеет 38,46%-ный раствор  $\text{CaCl}_2$  (0,009 г/мл): найдено 1,387, а вычислено 1,378. Для менее концентрированных растворов погрешность не превышает 0,003.

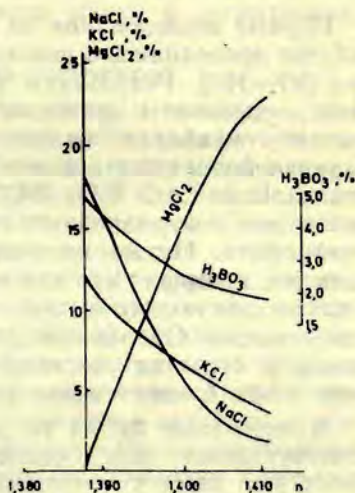


Рис. 7. Рефрактометрическое определение химического состава жидкой фазы гетерогенных систем при 25°.

Была также исследована более сложная система  $\text{NaCl}—\text{KCl}—\text{MgCl}_2—\text{H}_3\text{BO}_3—\text{H}_2\text{O}$  [91—93]. Установлено, что одним определением показателя преломления равновесного раствора определяется содержание всех четырех солей в жидкой фазе при условии, что число твердых фаз на два меньше, чем число компонентов (см. рис. 7). Для определения этих компонентов составлены соответствующие диаграммы.

С целью изучения образования боратов в солевых системах исследовались системы типа  $\text{M}_2\text{O}+\text{MCl}+\text{V}_2\text{O}_5+\text{H}_2\text{O}$  [94—96]. В присутствии хлоридов резко уменьшается растворимость боратов, это значит, что уменьшаются поля кристаллизации боратов. Изучалась также растворимость буры в растворах хлорида натрия [97].

### ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРАТОВ

Наряду с теоретическими работами по синтезу и изучению свойств боратов, внимание обращалось на их практическое применение, главным образом в сельском хозяйстве и керамической промышленности. Некоторые работы были ориентированы на решение вопросов по минералогии осадочных боратов. Исследовалось также бактерицидное действие соединений бора [98].

### БОРАТЫ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Первые исследования по применению боратов в сельском хозяйстве проводились с синтетическим октаборатом калия и кальция [99—101]. Результаты получены неплохие, но работу с этим соединением пришлось прекратить, поскольку промышленностью октаборат калия и кальция пока не выпускается. В дальнейшем исследования продолжены с техническим диборатом кальция  $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Сначала диборат кальция применялся для нейтрализации избытка кислоты в производстве сульфосфата. Позже проводились полевые опыты с диборатом кальция, применяя его для опудривания семян сахарной свеклы, а также для подачи в почву совместно с другими минеральными удобрениями. Опыты продолжались в течение 4-х лет на сравнительно больших участках — 11 га. Ввиду плохих климатических условий однозначные результаты не получены [102].

В настоящее время во всем мире работают над медленнодействующими или медленнорастворяющимися удобрениями. Нами уже было установлено, что диборат кальция держится в почве гораздо дольше, чем хорошо растворимая борная кис-

лота [103]. В этом направлении организованы в настоящее время работы в Ботаническом саду университета. В опытах установлено, что даже диборат кальция быстро вымывается.

Целесообразно создать борсодержащие препараты для сельского хозяйства с ограниченной контролируемой растворимостью [104].

### БОРАТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛАЗУРЕЙ

Учитывая химические свойства синтетических боратов, уже с самого начала выявилась целесообразность искать практическое применение этих соединений в керамической промышленности для изготовления глазурей — гончарных и фаянсовых.

В настоящее время в производстве вследствие ядовитости запрещены свинцовые глазури. Как известно, проблема замены свинца в глазурах почти не решена.

Первые опыты для изготовления глазурей проводились с октаборатом калия и кальция. По своему химическому составу этот борат имеет некоторые превосходные свойства [105—108]:

1) выгодное отношение между кальцием и бором: на один СаО имеется  $4\text{В}_2\text{О}_3$ . Ни в одном другом борате нет такого количества бора на один кальций;

2) в этом борате калий находится в труднорастворимой форме. Это тоже большое преимущество, поскольку большинство солей калия хорошо растворимы в воде. Из-за большого содержания алюминия содержание полевого шпата в легкоплавких глазурах ограничено;

3) химический состав этого бората постоянный.

Опыты по применению октабората калия и кальция в объединении «Латвияс керамика» с самого начала дали положительные результаты, и керамический завод предложил использовать этот борат для производства гончарных изделий. Вследствие трудной растворимости глазурь на основе октабората изготавливается без предварительного фриттования, что также является большим преимуществом перед другими глазурами. Но этот проект не удалось реализовать из-за того, что химическая промышленность не выпускает этот борат. Таким образом, на некоторое время в этом направлении работы прекратились. Но они были возобновлены после расширения теоретических основ синтеза боратов, т. е. после разработки принципов переходов боратов. В ряд превращаемых боратов вступил также технический диборат кальция, в растворах боратов калия быстро переходящий в октаборат калия—кальция [109—114].

Изготовление таких глазурей несложное. В шаровые мельницы для изготовления глазури погружали необходимое количество воды, дибората кальция, борной кислоты и гидроксид калия. Помол длится один час. За это время полностью осуществлен синтез октабората. Затем прибавляются остальные составные части глазури — песок, глина, оксид цинка и т. д. Помол длится еще часа два—четыре, и глазурь готова к употреблению.

Глазурный шликер не осаждается, сохраняет свои свойства в течение нескольких недель. При глазуровании не стекает с изделия. Обжиг ведется при  $1000^{\circ}$ . Получается ровный слой блестящего покрова, содержание  $B_2O_3$  в готовой глазури высокое — около 25—30%. Это обеспечивает хорошее сцепление с черепком, образуется промежуточный слой, следовательно, глазурное покрытие на готовом изделии не растрескивается. По своему характеру эти глазури глухие, полностью покрывают цветной черепок.

За разработанные составы получены авторские свидетельства [115—119].

Образцы этих глазурей были экспонированы на ВДНХ Латвии и в Москве. Выставлялись белые и цветные глухие глазури,

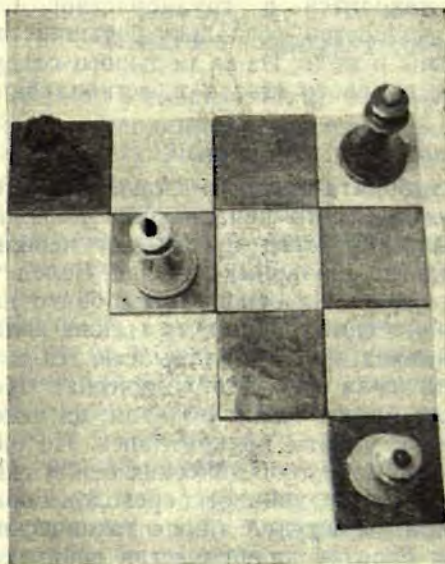


Рис. 8. Образцы шахматных фигурок, покрытых нефритованными борными глазурями.

обожженные в производственном горне. Среди экспонатов были также шахматные фигурки на доске, выполненные из глины и покрытые белой и черной глазурью, изготовленной на основе синтетического октобората кальция и кальция в качестве плавня (см. рис. 8) [120—122].

Некоторые работы были посвящены природным боратам. Дается описание образца минерала, состоящего из зернистого гипса в парагенезисе с борсодержащим веществом и включениями пандермита [123, 124]. Проблема совместного появления боратов кальция и стронция затронута в работах [125, 126]. В двух работах исследованы природные и синтетические дибораты кальция [127, 128]. Синтезы борсодержащих минералов перечислены в [129].

Для облегчения работы в области химии боратов изданы два выпуска пособий для синтеза боратов. В первый включены общие вопросы — источники литературы, строение боратных анионов, методы анализа, определение свойств боратов.

Второй выпуск посвящен описаниям синтезов боратов, часть из которых разработаны самим автором.

Имеются прописи для синтеза боратов щелочных и щелочно-земельных металлов [130, 131].

Выпущен межвузовский сборник научных работ по химии боратов. В нем представлены также работы ученых Москвы, Ленинграда, Минска, Пензы, Свердловска и Новосибирска. Сборник содержит 17 статей по вопросам синтеза боратов, изучению их структуры, свойствам природных боратов [132, 133].

Через ЛатНИИТИ организован выпуск информационных листков по различным вопросам химии боратов. В выпуске принимали участие 29 учреждений; выпущено 59 информационных листков [134, 135].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Годе Г. К.* Жизнь и научная деятельность профессора А. Д. Кешана. — В кн.: Из истории естествознания и техники Прибалтики. Рига, 1970, с. 283—306.
2. *Годе Г. К.* Жизнь и научная деятельность профессора А. Д. Кешана. — В кн.: Материалы VIII конф. по истории науки в Прибалтике. Тарту, 1970, с. 41—44.
3. *Годе Г. К.* Химия боратов в Латвийском государственном университете им. П. Стучки. — В кн.: Вопросы истории науки и техники Прибалтики. Тез. докл. XII Прибалтийской конференции по истории науки и техники. Вильнюс, 1979, с. 138—140.
4. *Годе Г. К.* Исследование боратов. — В кн.: XXIV науч.-метод. конф.: Хим. науки. Тез. докл. Рига, 1964, с. 5.
5. *Годе Г. К.* Синтетические бораты кальция. — В кн.: Высокотемпературные неорганические соединения. Киев, 1965, с. 339—358.



6. *Годе Г. К.* Исследование боратов. — Наука вузов — IX пятилетке. II респ. выставка научн. работ ученых вузов ЛатвССР. Рига, 1973. 2 с.
7. *Годе Г. К.* Бораты — перспективные соединения. — Наука и техника, 1979, № 4, с. 19—20.
8. *Годе Г. К.* Синтетический иннионт,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1964, т. 57, с. 17—21.
9. *Годе Г. К.* Синтетические бораты кальция. — В кн.: Конф. по бору, его соединениям и сплавам: 11—14 дек. 1962 г. Тез. докл. Киев, 1962, с. 1.
10. *Годе Г. К.* Синтезы боратов кальция. — В кн.: Материалы XIII научн.-метод. конф. Латв. ун-та. Рига, 1963, с. 86—87.
11. *Буман Р. К., Годе Г. К.* Превращение некристаллического бората кальция в кристаллические бораты кальция. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1964, т. 57, с. 23—29.
12. *Тиликс Ю. П., Годе Г. К.* Образование боратов магния под влиянием гамма-лучей. — В кн.: Конф. по кислородным соединениям, Тез. докл. Рига, 1967, с. 33.
13. *Буман Р. К., Годе Г. К.* Сорбционные свойства боратов. — В кн.: Конф. по кислородным соединениям бора. Тез. докл. Рига, 1967, с. 7.
14. *Годе Г. К., Буман Р. К.* О дисперсных осадках боратов магния и кальция. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117, с. 44—45.
15. *Годе Г. К., Ценкус Р. Л., Мазуров Ю. И., Осокина Р. М., Сизов И. В.* Исследование процесса перехода некристаллического бората кальция в иннионт по изотопному составу бора. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 6, с. 752.
16. *Годе Г. К.* Синтез октабората калия—кальция из технического дибората, проводимый в шаровой мельнице. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1974, № 1, с. 121.
17. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Образование кристаллических боратов кальция в растворах боратов калия. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1965, № 6, с. 656—661.
18. *Годе Г. К., Кука П. Я.* О синтезе боратов кальция из водных растворов. — ЖНХ, 1970, т. 15, вып. 5, с. 1176—1180.
19. *Годе Г. К., Кука П. Я., Клявция Л. А.* Синтез некоторых борсодержащих соединений и изучение их свойств. — В кн.: Аннотации важнейших завершенных научно-исследовательских работ за 1971 год. Рига, 1974, с. 26—28.
20. *Годе Г. К.* Об условиях синтеза боратов кальция по реакции обмена. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 5, с. 618—619.
21. *Годе Г. К.* Математическое обоснование процесса синтеза боратов кальция по методу двойного обмена и при взаимных переходах боратов кальция. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1972, № 3, с. 278—283.
22. *Годе Г. К., Клявция Л. А.* Применение методов физико-химического анализа при синтезе боратов кальция. — Всесоюз. конф. по физико-хим. анализу солевых систем и их применению в нар. хоз-ве: 21—23 сент. 1972 г. Тез. докл. Ростов-на-Дону, 1972, с. 91—92.
24. *Годе Г. К.* Синтез и свойства кристаллических боратов щелочноземельных металлов, выделенных из водных растворов. Автореф. дис. на соискание учен. степени докт. хим. наук. — Рига, 1973. 31 с.
25. *Годе Г. К.* Об условиях синтеза кристаллических боратов кальция в водном растворе. — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1976, с. 17—37.
26. *Годе Г. К.* Применение метода остатка для уточнения химического состава кристаллических боратов. — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 38—47.

27. *Годе Г. К., Клявня Л. А.* Использование метода остатка для установления кристаллогидрата дибората кальция. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 4, с. 476—477.
28. *Крума Г. К.* Октабораты. — Материалы 21 научной студенческой конференции. Тартуский государственный университет. Ч. I. Тарту, 1966, с. 11—12.
29. *Годе Г. К.* Октаборат калия—кальция. — Рига, 1973. 6 с.
30. *Годе Г. К., Крума Г. К.* Октабораты рубидия и цезия со щелочноземельными металлами. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1967, т. 88, с. 33—39.
31. *Годе Г. К., Берзиня Б. Ф.* Синтез октабората рубидия и кальция по реакции перехода. — Инф. листок ЛатНИИНТИ. — Рига, 1980, № 886-3.
32. *Годе Г. К., Майоре И. В.* Октаборат рубидия—бария. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 3, с. 344—346.
33. *Грундштейн В. В., Годе Г. К., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф.* Электропроводимость и боратовая перегруппировка в октаборатах кальция. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1968, № 1, с. 24.
34. *Годе Г. К., Зуйка И. В.* Строение аниона октабората калия—кальция по данным ИК-спектроскопии. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 6, с. 724—725.
35. *Годе Г. К., Зуйка И. В., Адияне Г. К.* ИКС октаборатов с различными катионами. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 5, с. 538—540.
36. *Годе Г. К., Ивченко Н. П., Рау В. Г., Куркутова Е. Н.* Строение аниона октаборатов. — В кн.: Структура и свойства кристаллов. Владимир, 1975, вып. 3, с. 89—92.
37. *Годе Г. К., Соколова Е. В., Ямнова Н. А., Симонов М. А., Белов Н. В.* Синтез и кристаллическая структура октабората калия и кальция. — Инф. листок ЛатНИИНТИ, Рига. — 1980, № 886-6.
38. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Форма кристаллов синтетических боратов кальция. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1967, т. 8, с. 23—27.
39. *Годе Г. К., Глыбин В. П., Свирко Л. К., Баев А. К.* Стандартная энтальпия образования октабората калия—кальция. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 150—152.
40. *Годе Г. К., Свирко Л. В., Глыбин В. П., Баев А. К.* Термическое исследование октабората калия—кальция. — Инф. листок ЛатНИИНТИ. — Рига, 1980, № 886-9.
41. *Годе Г. К., Веверис А. Я.* Воздействие воды и растворов хлорида калия и магния на октаборат калия—кальция. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 16—18.
42. *Годе Г. К., Веверис А. Я.* Воздействие изопропанола на октаборат калия и кальция. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117, с. 46—47.
43. *Годе Г. К., Клявня Л. А.* Новый способ изготовления легкоплавких глазурей. — Инф. листок ЛатНИИНТИ. — Рига, 1980, № 886-45.
44. *Годе Г. К., Штейнер К. Н., Елкина Н. Т., Кука П. Я.* Определение условий синтеза октабората калия—кальция при помощи вычислительной техники. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 1, с. 47—51.
45. *Годе Г. К., Штейнер К. Н., Елкина Н. Г.* Синтез некоторых борсодержащих соединений и изучение их свойств. — В кн.: Аннотации завершенных научно-исследовательских работ за 1972 год. Рига, 1976, с. 32—33.
46. *Годе Г. К., Веверис А. Я.* О синтезе бората кальция  $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 6, с. 735—736.
47. *Годе Г. К., Веверис А. Я.* Условия синтеза мейергофферита  $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 5, с. 628—629.
48. *Годе Г. К., Галвиньш А. Я.* Синтез гауэрита. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1972, № 3, с. 365.

49. *Годе Г. К., Кузюкевич А. А.* Условия образования гидратов дибората кальция в растворах бората натрия. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1972, № 4, с. 402—403.
50. *Годе Г. К., Клявня Л. А.* Переход боронатрокальцита в тетрагидрат дибората кальция. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1972, № 3, с. 363—364.
51. *Годе Г. К., Пльшчевский Ю. С., Ткачев К. В.* Синтез боронатрокальцита из технического дибората кальция. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 530—534.
52. *Годе Г. К., Клявня Л. А., Карлсон И. М., Нейманис Э. А.* Способ синтеза кристаллического боронатрокальцита. Авт. свид. СССР № 645936. Изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1979, № 5.
53. *Годе Г. К., Веверис А. Я.* Воздействие воды на кристаллический синтетический боронатрокальцит и продукты его обезвоживания. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 6, с. 722—723.
54. *Имамудинова В. М., Годе Г. К.* Растворение синтетического улексита. — Инф. листок ЛатНИИНТИ, Рига, 1980, № 886-31.
55. *Имамудинова В. М., Годе Г. К.* Взаимодействие синтетического улексита с растворами кислот. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, № 2, с. 156—160.
56. *Годе Г. К., Анситис А. А.* Образование боратов магния. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1964, т. 57, с. 11—15.
57. *Годе Г. К., Кука П. Я.* К образованию боратов магния макелистерита и нндерита. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 1, с. 106—108.
58. *Годе Г. К., Майоре И. В., Озолиньш Г. В., Кука П. Я.* О новом гидрате димагний гексабората. — Инф. листок ЛатНИИНТИ, Рига, 1980, № 886-1.
59. *Годе Г. К., Майоре И. В.* Синтез гексабората калия—магния. — Инф. листок ЛатНИИНТИ, Рига, 1980, № 886-2.
60. *Годе Г. К., Мейсите А. А.* Гексаборат калия—магния. — В кн.: XXV научн. конф. Латв. ун-та: Секция хим. наук. Программа и тез. докл. Рига, 1965, с. 7.
61. *Годе Г. К., Кука П. Я., Зуйка И. В.* ИКС синтетического дибората магния. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 6, с. 723—724.
62. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Образование боратов магния в солевых растворах. — В кн.: Конф. по кислородным соединениям бора. Тез. докл. Рига, 1967, с. 10.
63. *Кука П. Я., Годе Г. К.* Образование боратов магния в растворах хлоридов. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, № 3, с. 378.
64. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Образование боратов магния и калия при 25°С в растворах, содержащих хлорид натрия, калия и магния. — В кн.: Научн. конф. в связи с 50-летием Латвийского ун-та: Хим. фак. Тез. докл. Рига, 1969, с. 3.
65. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Образование нндерита в системе  $\text{NaCl—KCl—MgCl}_2\text{—KOH—H}_3\text{VO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 25°. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, № 5, с. 637.
66. *Кука П. Я., Годе Г. К.* Физико-химическое исследование образования боратов в системе  $\text{NaCl—KCl—MgCl}_2\text{—V}_2\text{O}_5\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$  при 25°. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117, с. 52—62.
67. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Образование дибората магния в растворах хлоридов натрия, калия и магния при 25°. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 5, с. 520—524.
68. *Кука П. Я.* Исследование образования боратов в некоторых участках системы  $\text{NaCl—KCl—MgCl}_2\text{—H}_3\text{VO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ . Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Рига, 1970. 20 с.

69. Кука П. Я. Лучи кристаллизации боратов магния. — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 119—122.
70. Года Г. К., Кука П. Я. К вопросу об образовании калиборита. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117, с. 50—51.
71. Кука П. Я., Года Г. К. Свойства синтетического калиборита. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1973, № 6, с. 752—753.
72. Года Г. К., Клявinya Л. А. Гексаборат стронция 135. — Инф. листок ЛатНИИНТИ, 1980, № 886-4.
73. Кука П. Я., Года Г. К. Синтез и свойства боронатростронцита. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 4, с. 477.
74. Года Г. К., Клявinya Л. А., Кривов А. А. Синтез боратов стронция. — ЖНХ, 1978, т. 23, вып. 3, с. 606—610.
75. Года Г. К., Майоре И. В., Борисенков М. В., Порывкин Д. С. О связи между составом борат-ионов в жидкой и твердой фазах при синтезе боратов калия в растворах боратов калия. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 1, с. 46—49.
76. Года Г. К., Гюннер Э. А., Парбусе Д. А. Экспресс-метод анализа бората меди. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1974, № 2, с. 243.
77. Года Г. К., Декмейер А. И. Анализ бората уранила. — Инф. листок ЛатНИИНТИ, 1980, № 886-18.
78. Года Г. К., Давидсоне М. П. Разработка экспресс-метода для определения  $B_2O_3$  в фосфорсодержащих минеральных удобрениях. — В кн.: Аннотации важнейших завершенных научно-исследовательских работ за 1971 год. Рига, 1974, с. 25—26.
79. Года Г. К., Давидсоне М. П., Дзене А. Е. Экспресс-метод определения бора в фосфорсодержащих удобрениях. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1974, № 1, с. 120.
80. Года Г. К., Давидсоне М. П., Дзене А. Е. Экспресс-метод определения бора в фосфорсодержащих удобрениях. — В кн.: Первая науч. конф. химиков-аналитиков прибалт. республик и БССР, 19—20 сент. 1974 г. Тез. докл. Вильнюс, 1974, с. 216—218.
81. Года Г. К. Трехкомпонентные системы с борной кислотой. Рига, 1969, 70 с.
82. Года Г. К., Клявinya Л. А. Система  $NaBr-H_3BO_3-H_2O$  при  $25^\circ C$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, № 6, с. 745.
83. Года Г. К., Клявinya Л. А. Система  $NaCl-H_3BO_3-H_2O$  при  $25^\circ$ . — ЖНХ, 1970, т. 15, вып. 4, с. 1147.
84. Года Г. К. Физико-химическое изучение системы  $KCl-H_3BO_3-H_2O$  при  $25^\circ C$ . — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1967, т. 88, с. 11—15.
85. Года Г. К., Клявinya Л. А. Система  $RbCl-H_3BO_3-H_2O$  при  $25^\circ C$ . — ЖНХ, 1972, т. 17, № 10, с. 2851.
86. Года Г. К., Клявinya Л. А. Система  $BaCl_2-H_3BO_3-H_2O$  при  $25^\circ$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 120—21.
87. Года Г. К., Пумпуре И. А. Растворимость тетрабората калия в растворах сульфата меди. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1974, № 2, с. 247.
88. Года Г. К., Пумпуре И. А. Взаимная растворимость сульфата меди и тетрабората калия. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 5, с. 629—630.
89. Года Г. К., Клявinya Л. А. Влияние хлорида лития на растворимость борной кислоты при  $25^\circ$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 6, с. 730—731.
90. Года Г. К., Клявinya Л. А. Система  $LiCl-H_3BO_3-H_2O$  при  $25^\circ C$ . — ЖНХ, 1971, т. 16, вып. 12, с. 3390—3391.
91. Года Г. К., Клявinya Л. А., Кука П. Я. Система  $NaCl-KCl-MgCl_2-H_3BO_3-H_2O$  при  $25^\circ$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, № 5, с. 519—523.

92. *Годе Г. К.* Рефрактометрическое определение состава жидкой фазы для многокомпонентных гетерогенных систем. — В кн.: Тез. докл. на третьем симпозиуме по физико-хим. анализу жидких систем. Рига, 1969, с. 14—15.
93. *Годе Г. К., Клявина Л. А.* Рефрактометрическое определение химического состава жидкой фазы гетерогенных систем. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117, с. 95—99.
94. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Влияние хлорида калия на растворимость боратов калия при 25°. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, № 1, с. 125—126.
95. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  при 25°. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, № 2, с. 245—246.
96. *Кука П. Я., Годе Г. К.* Система  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$  при 25°. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 1, с. 23—25.
97. *Годе Г. К., Клявина Л. А.* Растворимость бору в растворах хлорида натрия при 25°. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 1, с. 116—117.
98. *Луненок-Бурмакина В. А., Куприй В. З., Ратушная В. Ж., Годе Г. К.* Сравнительное изучение химических и бактерицидных свойств пероксидов боратов разного строения. — Инф. листок ЛатНИИНТИ, 1980, № 886-58.
99. *Годе Г. К., Буман Р. К., Кука П. Я.* Кристаллические бораты кальция для сельского хозяйства. — В кн.: XXVI науч.-метод. конф.: Секция химии. Тез. докл. Рига, март 1966 г. Рига, 1966, с. 7.
100. *Годе Г. К., Буман Р. К., Кука П. Я.* Кристаллические бораты кальция для сельского хозяйства. — В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. конф. по технологии неорган. веществ и минеральных удобрений. Киев, 1966, с. 55.
101. *Годе Г. К., Буман Р. К., Кука П. Я.* Кристаллические бораты кальция для сельского хозяйства. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1967, т. 88, с. 51—56.
102. *Годе Г. К., Дринкс В. А., Бичевский Я. Я., Пльшевский Ю. С.* Опыт внедрения синтетических боратов в народное хозяйство. — В кн.: Аннотации завершённых научно-исследовательских работ за 1972 год. Рига, 1976, с. 38.
103. *Годе Г. К., Дринкс В. А.* Растворение дибората кальция в воде. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117, с. 48—49.
104. *Годе Г. К., Майоре И. В.* О целесообразности применения различных препаратов бора в качестве микроудобрения. — Инф. листок ЛатНИИНТИ, Рига, 1980, № 886-42.
105. *Годе Г. К.* Синтетические бораты кальция для изготовления легкоплавких нефритованных глазурей. — В кн.: Неорганические стекловидные покрытия по керамике и металлу. Тез. докл. совещ. в г. Риге 6—11 окт. 1966 г. Рига, 1966, с. 24.
106. *Годе Г. К.* Синтетические бораты кальция для изготовления легкоплавких нефритованных глазурей. — В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 177—182.
107. *Годе Г. К., Клявина Л. А.* Использование синтетических боратов в керамике. — В кн.: XXIX науч. конф. Латв. ун-та : Хим. науки. Тез. докл. Рига, 1970, с. 4.
108. *Годе Г. К.* Нефритованные глазури для гончарных изделий. — Рига, 1971. 1 с.
109. *Баумане В. К., Эйдук Ю. Я., Годе Г. К., Раман А. П., Ефремов В. Е.* Легкоплавкие нефритованные глазури на базе боратов. — В кн.: Новые исследования в области химии и химической технологии. Рига, 1973, с. 61.
110. *Баумане В. К., Годе Г. К., Раман А. П., Эйдук Ю. Я.* Нефритованные глазури низкотемпературного обжига на основе боратов. — В кн.: Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла. Тез. докл. респ. совещ. Рига, 1973, с. 27.

111. *Годе Г. К.* Синтетические бораты для производства эмалированных изделий. — В кн.: Производство стальной эмалированной посуды. Свердловск, 1973, с. 65—68.
112. *Годе Г. К.* Внедрение синтетических боратов в народное хозяйство. — В кн.: Аннотации важнейших завершённых научно-исследовательских работ за 1971 год. Рига, 1974, с. 28—29.
113. *Годе Г. К., Швейрст Я. Я., Клявина Л. А.* Глазури. Рига, 1977. (III Респ. выставка науч. работ ученых и студентов вузов ЛатвССР, посвящ. 60-летию Великой Октябрьской Социалистической революции).
114. *Годе Г. К., Плышевский Ю. С., Ткачев К. В.* О перспективности расширенного применения технического дибората кальция в силикатной промышленности. — В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1977, вып. 3, с. 156—163.
115. *Годе Г. К., Клявина Л. А., Карлсон И. М., Нейманис Э. А.* Глазурь. Авт. свид. СССР № 614047. Изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1978, № 25.
116. *Годе Г. К., Клявина Л. А., Эйдук Ю. Я., Билькен Л. К., Дацис Э. А., Ефремов В. Е., Ванас У. А., Карлсон И. М., Нейманис Э. А.* Нефриттованная глазурь. Авт. свид. СССР № 670547. Изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1979, № 24.
117. *Годе Г. К., Клявина Л. А., Карлсон И. М., Нейманис Э. А.* Способ получения глазури. Авт. свид. СССР № 709572. Изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1980, № 2.
118. *Годе Г. К., Клявина Л. А., Карлсон И. М., Нейманис Э. А.* Нефриттованная глазурь. Авт. свид. СССР № 771032. Изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1980, № 38.
119. *Годе Г. К., Клявина Л. А., Карлсон И. М., Нейманис Э. А.* Нефриттованная глазурь. Авт. свид. СССР № 783254. Изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1980, № 44.
120. *Годе Г. К., Клявина Л. А., Зобена А. Э.* Глазурь. — Инф. листок ВДНХ, 1979, 1 с.
121. *Годе Г. К., Клявина Л. А., Зобена А. Э.* Бораты в производстве глазури. — Инф. листок ВДНХ, 1979, 5 с.
122. *Годе Г. К., Клявина Л. А.* Нефриттованная гончарная глазурь. — Инф. листок ВДНХ ЛатвССР, 1979, 1 с.
123. *Годе Г. К.* Карбонат кальция с содержанием боратов кальция. — В кн.: Федоровская юбилейная сессия (1919—1969), 21—24 мая 1969 г. Тез. докл. Л., 1969, с. 40.
124. *Годе Г. К.* Карбонат кальция с содержанием пандермита. — В кн.: Кристаллография и минералогия. Тр. Федоровской юбилейной сессии, 1969. Л., 1972, с. 182—184.
125. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Совместная кристаллизация диборатов кальция и стронция при 25°. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1973, № 1, с. 27—30.
126. *Годе Г. К., Изченко Н. П., Куркутова Е. Н.* Синтез и рентгенографическое исследование диборатов стронция—кальция. — ЖНХ, 1975, т. 20, № 11, с. 3136—3137.
127. *Годе Г. К., Кондратьева В. В.* Исследование островных боратов кальция с анионом  $[B(OH)_4]^-$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 1, с. 27—29.
128. *Кондратьева В. В., Зорина М. Л., Виноградова Л. А., Годе Г. К.* Термическое превращение метаборатов кальция. — Записки Всесоюзного минералогического об-ва, 1979, т. 113, ч. 108, № 2, с. 221—227.
129. *Годе Г. К., Кука П. Я.* Синтезы боросодержащих минералов. — В кн.: XXIX науч. конф. Латв. гос. ун-та : Хим. науки. Тез. докл. Рига, 1970, с. 3.

130. *Годе Г. К.* Синтезы боратов. Ч. 1. — Рига, 1971. 58 с.  
131. *Годе Г. К.* Синтезы боратов. Ч. 2. — Рига, 1972. 64 с.  
132. Бораты и боратные системы. Под ред. *Годе Г. К.* и др. — Рига, 1978. 148 с.  
133. *Годе Г. К.* Новая книга по химии боратов. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 4, с. 502—503.  
134. Инф. листок ЛатНИИНТИ, Рига, 1980, № 886, 1—59.  
135. *Годе Г. К.* Инф. материал по химии боратов. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, № 2, с. 248.

**H. Gode**

## TWENTY YEARS OF RESEARCH INTO BORATE CHEMISTRY

### Summary

20 years of research into borate chemistry at the Latvian State University, Chemistry faculty, have resulted in the following.

A method for the synthesis of inyoite has been developed taking into consideration the fact that ulexite is formed in the presence of sodium ions. Noncrystalline calcium borate obtained from calcium chloride and borax solutions is a convenient starting material for the synthesis of other borates. Using boron preparations with a higher content of isotope B-10, it has been proved that on borate crystallization the changes take place through the liquid phase. Some laws characterizing the borate crystallization have been stated, thus making it possible to calculate the necessary quantities of raw materials.

To facilitate the work abbreviated borate formulas have been proposed.

Alkaline earth metal borates have been most widely studied and described.

Two patents have been granted for the development of new syntheses. When making synthesis, data on solubility of systems in the presence of boron compounds are necessary. 12 aqueous systems have been studied to determine the influence of salts on the solubility of boric acid. Some salts, e. g.,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  are found to increase the solubility of boric acid while some others are stated to decrease it. The new-made products of syntheses were immediately put into production, mainly as microfertilizers in agriculture or ingredients of ceramic glazing.

A collection of articles on borate chemistry comprising reports from 29 SU research institutions has been published.

И. В. Майоре

## ПРИМЕНЕНИЕ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БОРАТА МАГНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ МАГНИЯ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

При воздействии достаточно концентрированных растворов боратов щелочных металлов и солей щелочноземельных металлов образуются некристаллические осадки боратов щелочноземельных металлов. Как правило, эти осадки остаются некристаллическими неопределенно долгое время. Только при наличии жидкой фазы определенного химического состава происходит кристаллизация осадков. Образование кристаллов происходит присоединением или отщеплением  $B_2O_3$  из жидкой фазы, а в некоторых случаях, когда образуются сложные бораты типа октаборатов или боронатрокальцита, в кристаллическую фазу переходит также щелочной металл. Таких боратов известно около 12.

На основании экспериментального материала впервые был сформулирован метод синтеза боратов кальция с использованием некристаллического бората кальция, который является исходным веществом для синтеза 4- и 6-гидрата дибората кальция, октаборатов и боронатрокальцита [1].

Некристаллический борат кальция имеет переменный состав, который, однако, колеблется только в узких пределах [2].

Следовательно, некристаллический борат кальция является исходным веществом для разработки способа синтеза боратов по методу перехода, в значительной мере расширяющий возможности синтеза различных боратов кальция, стронция и бария [3].

По способам синтеза, составу и свойствам бораты магния довольно сильно отличаются от боратов кальция, стронция и бария.

В данной работе исследуется возможность синтеза различных боратов магния из некристаллического бората магния. Известно, что соли магния вообще сильно склонны к образованию пересыщенных растворов с очень медленной скоростью установления химического равновесия [4].



## СИНТЕЗ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БОРАТА МАГНИЯ

Для синтеза применяется реакция обмена из растворов боратов натрия и хлорида магния, которые при достаточно высоких концентрациях сразу дают объемистые осадки некристаллического бората магния. Для исследования условий его синтеза к раствору борной кислоты, содержащему 2%  $B_2O_3$ , был прибавлен гидроксид натрия, из расчета, чтобы отношение  $B_2O_3 : Na_2O$  было от 1 до 3. К этим растворам прибавлялся концентрированный раствор хлорида магния. Осадки можно непосредственно отфильтровать, поскольку их химический состав со временем изменяется. В табл. 1 указаны изменения химического состава жидких фаз при синтезе некристаллического бората магния.

Таблица 1

**Изменение состава жидкой фазы при синтезе некристаллического бората магния**

№	Содержание, %			$\frac{B_2O_3}{Na_2O}$	Примечания
	$Na_2O$	$B_2O_3$	$MgCl_2$		
1	1,78	2,00	1,37	1,00	Исходный состав Ж. ф. после образ. осадков
	0,70	0,88	—	1,10	
2	1,78	2,00	1,37	1,5	Исходный состав Ж. ф. после образ. осадков
	0,58	1,40	—	2,1	
3	0,89	2,00	1,37	2,0	Исходный состав
4	0,71	2,00	1,37	2,5	" "
5	0,60	2,00	1,37	3,0	" "

В опытах 3, 4 и 5 образование осадков не наблюдалось. Таким образом, для этого синтеза пригодны растворы бората натрия при условии, что отношение  $B_2O_3 : Na_2O$  не превышает 1,5. Средний химический состав полученного некристаллического бората магния составляет 23%  $MgO$ , 32%  $B_2O_3$  и 45%  $H_2O$ , что соответствует приблизительно формуле  $MgO \cdot 0,8B_2O_3 \cdot 4,4H_2O$ . В различных синтезированных препаратах отношение  $B_2O_3 : MgO$  колеблется в пределах от 0,74 до 0,92. Изменяется также содержание воды.

Для того, чтобы вычислить необходимые количества веществ для реакции перехода, после каждого синтеза проводится химический анализ полученного продукта.

Некристаллический борат магния является белым, рыхлым, рентгеноаморфным порошком.

Предписание синтеза. 46 г гидроксида натрия и 71 г борной

кислоты растворяют в 1800 мл воды. Отдельно растворяют 117 г кристаллического хлорида магния в 50 мл воды. Оба раствора сливают. Выпавший белый осадок немедленно отфильтровывают и промывают небольшими порциями холодной воды до отрицательной реакции на хлор в фильтрате. Вещество просушивают между листами фильтровальной бумаги. Выход около 30 г. Продукт имеет следующий химический состав:

MgO 23,36%,  
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30,13%,  
 H<sub>2</sub>O 45,80%,

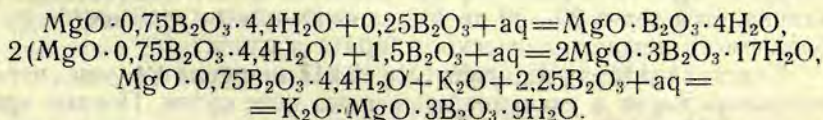
отношение B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MgO = 0,75.

По данным химического анализа вещество соответствует формуле MgO · 0,75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4,4H<sub>2</sub>O. Этой формулой руководствуются в дальнейшем для расчетов количества веществ при синтезе различных боратов магния.

### СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ МАГНИЯ

Из некристаллического бората магния кристаллические бораты магния образуются по реакции перехода в растворах боратов калия, соответствующим их полям кристаллизации при температуре 25°. Поля кристаллизации указаны на рисунке. Для индерита (Mg 23.17) и гексабората калия—магния (KMg 1139) поля кристаллизации клинообразной формы, соответствующие отношения B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : K<sub>2</sub>O от 1,2 до 2,0. В более концентрированных растворах образуется KMg 1139, в менее концентрированных — индерит Mg 23.17. Диборат магния (Mg 114) образуется при отношении B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : K<sub>2</sub>O от 0,5 до 1,0, и его поле кристаллизации также клинообразно.

К 100 г раствора бората калия соответствующего состава прибавлялись от 0,5 до 2 г некристаллического бората магния. В растворах боратов калия осуществляются переходы по следующим схемам:



При добавлении небольших количеств некристаллического бората магния состав жидкой фазы изменяется незначительно. Содержание K<sub>2</sub>O и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в жидкой фазе, по расчетным и экспериментальным данным, меняется не более, чем на 0,5%. Следо-

вательно, в выполненных опытах конечный состав жидкой фазы не выходит за пределы поля кристаллизации. Соответствующие экспериментальные данные представлены в таблице 2 и изображены графически на рисунке.

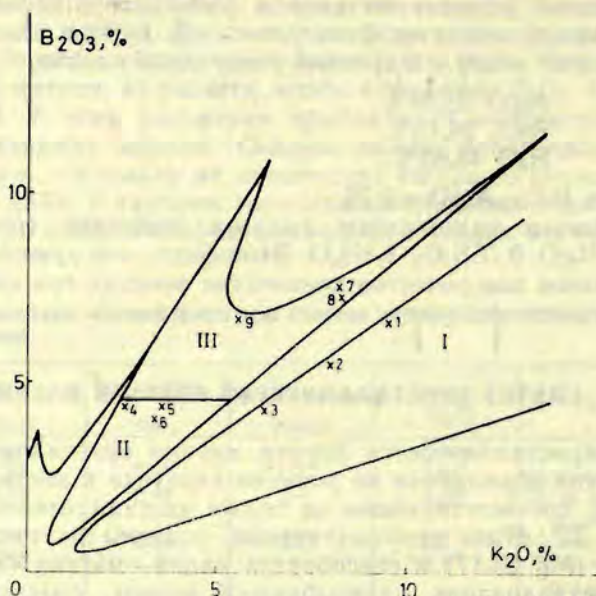


Рис. Изотерма растворимости для системы  $K_2O-V_2O_5-H_2O$  при  $25^\circ$  и поля кристаллизации боратов магния: I—III — поля кристаллизации: I — дибората магния; II — индерита; III — гексабората калия—магния. 1—9 исходные составы для синтеза, 1—3 Mg 114, 4—6 Mg 23.17, 7—9 KMg 1139.

Следует отметить, что переходы осуществлялись без перемешивания в термостатной камере ТВЗ-25 при  $25^\circ$ .

Микроскопическим наблюдением установлено появление кристаллов Mg 114 через 7 суток. Кристаллизация полностью заканчивается через 20—30 дней в зависимости от количества прибавляемого некристаллического бората магния.

Кристаллизация индерита Mg 23.17 начинается уже через несколько часов и заканчивается через двое суток. Первые кристаллы KMg 1139 появляются через 2—3 дня, а аморфная масса полностью исчезает через две недели.

Таким образом, экспериментально доказано, что некристаллические осадки, которые получаются при воздействии борат-ионов на ионы магния, являются общим исходным веществом

для синтеза нескольких кристаллических боратов магния, что свидетельствует об их общем происхождении.

Таблица 2

Характеристика жидких и твердых фаз при синтезе кристаллических боратов магния из некристаллического бората магния

№ опыта	K <sub>2</sub> O, %	MgO, %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	H <sub>2</sub> O, %	Отношение	Примечания
1	9,35		6,89		1,00	Исходный состав
		22,20	37,50	40,30	0,98	Тв. ф. эксп.
2	7,90		5,65		0,96	Исходный состав
		22,40	38,65	38,95	0,99	Тв. ф. эксп.
3	6,16		4,41		0,96	Исходный состав
		22,90	37,50	39,30	0,98	Тв. ф. эксп.
		22,15	38,26	39,59	1,00	Mg 114 теор. сост.
4	2,68		4,82		2,43	Исходный состав
		13,18	35,56	51,42	1,51	Тв. ф. эксп.
5	3,70		4,67		1,71	Исходный состав
		13,54	34,67	51,60	1,50	Тв. ф. эксп.
6	3,50		4,42		1,71	Исходный состав
		13,65	34,54	51,65	1,51	Тв. ф. эксп.
		13,53	35,06	51,41	1,50	Mg 23.17 теор. состав
7	8,44		6,99		1,12	Исходный состав
	18,34	8,80	40,20	32,57	1,51	Тв. ф. эксп.
8	8,36		6,92		1,12	Исходный состав
	18,38	8,24	41,55	31,79	1,51	Тв. ф. эсп.
9	5,58		6,62		1,60	Исходный состав
	18,10	8,17	41,38	32,33	1,48	Тв. ф. эксп.
	18,63	7,97	41,32	32,08	1,50	KMg 1139 теор. состав

### ВЫВОДЫ

Воздействием растворов боратов калия на некристаллический борат магния установлено, что в зависимости от состава раствора некристаллический борат магния в течение нескольких суток превращается в кристаллические бораты магния:

диборат  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ ,

индерит  $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 17H_2O$ ,

гексаборат калия—магния  $K_2O \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 9H_2O$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годе Г. К. — Материалы XXIII научно-методической конференции ЛГУ. Рига, 1963, с. 84—87.
2. Годе Г. К. — В кн.: Высокотемпературные неорганические соединения. Киев, 1965, с. 339—358.

3. *Годе Г. К.* — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 17—37.  
4. *Николаев А. В.* — В кн.: Физико-химическое изучение природных боратов. М.—Л., 1947, с. 113—116.

I. Majore

## THE USE OF NON-CRYSTALLINE MAGNESIUM BORATE IN THE SYNTHESIS OF CRYSTALLINE MAGNESIUM BORATES

### Summary

Crystalline magnesium borates are formed from noncrystalline magnesium borate by transition reactions in potassium borate solutions corresponding to their crystallization fields at 25°. Indерite and potassium-magnesium hexaborate are formed if the ratio of the solutions  $B_2O_3 : K_2O$  ranges from 1.2 to 2.0. The potassium-magnesium hexaborate is formed in more concentrated solutions than inderite. Magnesium diborate is formed if the ratio  $B_2O_3 : K_2O$  ranges from 0.5 to 1.0. The synthesis is accomplished in 3 to 30 days. It has been experimentally established that non-crystalline magnesium borate is a common starting material for the synthesis of several crystalline magnesium borates. This fact provides evidence of their common origin.

## РЕАКЦИЯ ПЕРЕХОДА ДИГИДРАТА ДИБОРАТА КАЛЬЦИЯ В ТЕТРАГИДРАТ

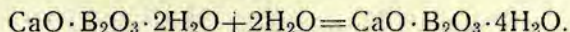
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Исходным веществом для синтеза многих других боратов кальция является технический диборат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Са 112), который синтезируется непосредственно из боросиликатного сырья датолита [1]. Этот борат нашел практическое применение в ряде производств, главным образом в силикатном [2]. Он нашел также свое применение в качестве борного компонента для производства борного суперфосфата [3]. В литературе описаны также приемы превращения Са 112 в сложные бораты кальция с содержанием щелочных металлов: в боронатрокальцит  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [4] или в октаборат калия—кальция  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [5].

Сам технический диборат кальция Са 112 является мелким порошком, рентгеноаморфным. Ввиду малого размера частиц этот продукт пылит, что в ряде производств вызывает осложнения. Бывает, что препараты дибората не соответствуют полностью формуле  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержание воды в них меньше — например, 1,5 или даже 1,25  $\text{H}_2\text{O}$ . Используемый в данной работе технический диборат кальция (Са 112) соответствует формуле  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ .

В данной работе исследуется возможность превратить это вещество в кристаллический диборат кальция состава  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Са 116) или в  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Са 114). Из этих двух гидратов для практических нужд более ценным является Са 114, поскольку это соединение устойчиво на воздухе, не подвергается выветриванию, что имеет место у Са 116, который уже при комнатной температуре теряет часть кристаллизационной воды.

Тетрагидрат отличается от дигидрата по содержанию двух молекул кристаллизационной воды:



Из этого следует, что для превращения Са 112 в Са 114 необходимо каждому молю Са 112 прибавить два моля воды.

Для осуществления этого было прибавлено стехиометрическое количество воды, т. е. на 162 г Са 112 прибавлялось 36 г воды, а также количество воды в двухкратном (72 г), трехкрат-

ном (108 г), пятикратном (180 г) и в десятикратном (360 г) избытке. Навески Са 112 были перемешаны с указанными количествами воды до образования однородной массы. Только при содержании теоретического количества воды получилась полусухая смесь. Через 5 суток вода отфильтровалась, осадки высушивались на воздухе и содержание воды определялось прокаливанием. Было установлено, что во всех случаях содержание воды не изменилось. Содержание воды у препаратов было в пределах от 15,31 до 16,5%, тогда как у использованного Са 112 содержание воды 15,31%, а для Са 114 теоретическое содержание кристаллизационной воды 36,44%. Из этого следует, что таким образом нельзя превратить технический диборат кальция в тетрагидрат Са 114.

В дальнейшем был проделан эксперимент, в котором к 5-ти граммам дигидрата было прибавлено 160 граммов воды. Состав перемешивался в течение 12-ти суток, за изменениями в жидкой фазе следили по показаниям коэффициента преломления, снятым на рефрактометре ИРФ-22.

Таблица 1

Зависимость значений коэффициента преломления жидкой фазы от времени

Время, сутки	n
0	1,333
2	1,334
6	1,335
8	1,335
12	1,335

Постоянство значений коэффициента преломления принимали как признак достижения равновесия, и через 12 суток анализировалась отдельно жидкая и твердая фазы. Состав жидкой фазы: 0,13% СаО; 0,19% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>; отношение  $\frac{В_2О_3}{СаО} = 1,16$ .

Воздухосухая твердая фаза имела следующий химический состав:

Таблица 2

Состав твердой фазы после обработки Са 112 водой

	СаО, %	В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , %	Н <sub>2</sub> О, %	Сумма, %
Получено	31,71	38,22	29,97	100,00
Исходн. Са 112	38,03	46,66	15,31	100,00
Теорет. Са 114	28,36	35,20	36,44	100,00

Полученный осадок бората имеет формулу  $\text{CaO} \cdot 0,97 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,95\text{H}_2\text{O}$ . Это означает, что в действительности присоединение воды происходит, но не получен продукт, который имел какие-то улучшенные свойства по сравнению с техническим Са 112. Следовательно, непосредственным присоединением воды тетрагидрат не получить.

Далее был проделан синтез Са 114 в растворе бората натрия. Известно, что оба гидрата дибората кальция (Са 114 и Са 116) образуются в растворах боратов щелочных металлов, если мольное отношение  $\text{B}_2\text{O}_3$  к оксиду щелочного металла не выше 1 и не менее 0,5. Который из этих гидратов образуется, зависит от концентрации раствора бората щелочного металла и также от температуры [6]. Это показано на рисунке для растворов боратов натрия при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Таким образом, для получения Са 114 требуются сравнительно высококонцентрированные растворы бората натрия. В этом процессе часть воды переходит в твердую фазу, раствор таким образом становится более концентрированным, после отфильтрования туда прибавляют новые порции воды, и этот раствор пригоден для превращения новых порций Са 112 в Са 114. В растворе остается минимальное количество СаО (менее 0,05%), которое не влияет на процесс превращения.

В таблице 3 показаны составы твердых и жидких фаз при синтезе Са 114 из Са 112.

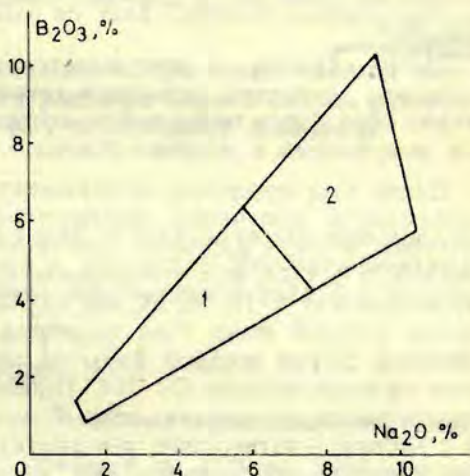


Рис. Поля кристаллизации Са 114 и Са 116 в растворах боратов натрия при  $25^\circ$ .



Таблица 3

Состав жидкой и твердой фаз при реакции перехода Ca 112 в Ca 114 в растворе бората натрия

№	Предмет анализа	Na <sub>2</sub> O, %	CaO, %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	H <sub>2</sub> O, %	Отношение	Сумма, %
						$\frac{B_2O_3}{MeO}$	
1.	Технический Ca 112	—	38,03	46,66	15,31	0,98	100,00
2.	Раствор бората натрия исх.	9,27	—	7,32	—	0,70	—
3.	Состав Ca 114 синтезированного	—	28,62	35,38	36,70	0,99	100,70
4.	Теорет. состав Ca 114	—	28,36	35,20	36,44	1,00	100,00

Для опыта было взято 100 г раствора бората натрия с содержанием 9,27% Na<sub>2</sub>O; 7,32% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и с отношением B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O = 0,70. К раствору прибавили 1 г Ca 112.

Опыт проводился с непрерывным перемешиванием, и через 24 часа начальная некристаллическая твердая фаза полностью исчезла. Образовались однородные кристаллы, характерные для Ca 114. Для установления идентичности была на установке ДРОН-2 снята рентгенограмма, данные которой были сравнены с данными для Ca 114, полученного по реакции обмена [7]. Дебаграмма была снята асимметрическим методом с медным излучением.

Таким образом, подтверждается возможность перехода технического дигидрата кальция в тетрагидрат. В растворе бората натрия образуется тетрагидрат, который идентичен с тетрагидратом, полученным в реакции обмена.

Далее был проделан эксперимент, в котором исследовалась возможность получения максимального количества конечного продукта. К 100 г раствора бората натрия с содержанием 7,32% Na<sub>2</sub>O, 5,72% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и с отношением B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O = 0,70 прибавили соответственно 5, 10, 15, 20, 30, 35, 40 г технического дигидрата. Состав жидкой фазы был подобран с таким расчетом, чтобы конечный состав жидкой фазы во всех случаях соответствовал полю кристаллизации Ca 114. Опыты проводились при 25°С с непрерывным перемешиванием. Растворы с содержанием 35 и 40 г дибората затвердели, а в других растворах после 12-ти часов образовались однородные кристаллы, характерные для

Сравнение межплоскостных расстояний синтетического тетрагидрата дибората кальция, полученного в реакции перехода из Ca 112 и в реакции обмена 171

№	Реакция перехода		Реакция обмена	
	d/n	I	d/n	I
1.	6,95	8	7,03	9
2.	5,89	9	5,86	9
3.	4,49	10	4,48	10
4.	3,98	6	3,98	10
5.	3,81	5	3,81	9
6.	3,39	2	3,40	10
7.	—	—	3,05	6
8.	2,87	1	2,87	5
9.	2,70	8	2,71	10
10.	2,59	1	2,58	2
11.	2,50	2	2,51	6
12.	2,40	7	2,41	10
13.	2,31	1	2,34	1
14.	2,27	1	2,28	2
15.	2,15	4	2,16	4
16.	2,06	1	2,06	3
17.	1,98	2	1,98	7
18.	1,90	2	1,90	5
19.	1,88	1	1,88	3
20.	1,81	2	1,81	7
21.	1,73	4	1,73	4
22.	1,66	3	1,67	6

Ca 114. Состав твердой фазы во всех случаях соответствовал Ca 114.

Как следует из вышесказанного, при осуществлении перехода Ca 112 в Ca 114, в 100 г раствора бората натрия одновременно можно превратить до 30 г технического дигидрата.

### ВЫВОДЫ

Тетрагидрат дибората кальция нельзя получить непосредственным присоединением воды к дигидрату дибората кальция.

Тетрагидрат можно получить по реакции перехода в растворах бората натрия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плышевский Ю. С. и др. — В кн.: Технология борных соединений. Свердловск, 1976, вып. 40, с. 44—47.
2. Года Г. К., Плышевский Ю. С., Ткачев К. В. — В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1977, вып. 3, с. 156—163.

3. Харченко Н. А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. Киев, 1980.
- †4. Года Г. К., Пльшевский Ю. С., Ткачев К. В. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 530—534.
- †5. Года Г. К. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1974, № 1, с. 121.
- †6. Года Г. К., Кузюкевич А. А. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1972, № 4, с. 402—403.
- †7. Года Г. К., Кука П. Я. — ЖНХ, 1970, т. 15, вып. 5, с. 1176—1180.

A. Alksnis

## THE TRANSITION REACTION OF CALCIUM DIBORATE DIHYDRATE INTO TETRAHYDRATE

### Summary

The possibility of changing calcium diborate dihydrate (Ca 112) into a crystalline calcium diborate tetrahydrate (Ca 114) has been described in the present paper. It is impossible to obtain the tetrahydrate by adding water directly to the dihydrate. The tetrahydrate can be obtained by transition reactions in sodium borate solutions. The tetrahydrate formed in the solution of sodium borate, is identical to the tetrahydrate obtained in the exchange reaction. In 100 g of sodium borate solution up to 30 g of technical dihydrate can be transformed into Ca 114.

В. Я. Наглис

## ОКТАБОРАТ КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ КАДМИЯ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Октаборат калия—кальция  $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$  легко получается в виде крупных кристаллов по реакции обмена, а также по реакции перехода. В присутствии ионов тяжелых металлов происходит частичное изоморфное замещение кальция на другие ионы с двумя положительными зарядами.

Определенный интерес в этом отношении представляет кадмий, который имеет такой же ионный радиус, что и кальций. По различным источникам указаны следующие размеры ионов данных металлов, в нм:

	[1]	[2]
$Ca^{2+}$	0,099	0,104
$Cd^{2+}$	0,097	0,099

Одновременно с решением кристаллохимической проблемы изоморфного замещения такой синтез вносит определенный вклад в решение проблемы гомогенного присоединения примеси к данному веществу, так как простым примешиванием не достигается удовлетворительная однородность продукта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллического вещества производился по методу обменной реакции по прописи [3] при замене 10% или 20% прибавляемого хлорида кальция эквимольным количеством нитрата кадмия. Сразу после сливания растворов бората калия и солей кальция и кадмия образуются объемистые осадки некристаллического бората. По истечении четырех суток осадки с содержанием 10% кадмия стали кристаллическими. В присутствии 20% соли кадмия по истечении 15 суток наблюдалось только образование отдельных кристаллов октабората в присутствии большого количества аморфной массы.

В высушенном кристаллическом препарате содержание кадмия определялось по методу Кумова [4]. Навеску 300 мг бората растворили в соляной кислоте, к раствору прибавили 10 мл

реагента (5 г антипирина, 10 г йодида калия, растворенных в 85 мл 0,125 М серной кислоты) 20 с потирали стенки стакана стеклянной палочкой. Через 30 мин осадок отфильтровали через стеклянный фильтр — тигель № 4 и промывали разбавленным реагентом. Влажный осадок смывали в склянку, растворили, добавили  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и раствор  $\text{I}_2$ . Через 30 мин образовавшийся темно-бурый осадок растворили в этаноле и оттитровали избыток йода 0,1 N раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

В препарате оказалось 1,57% кадмия. Для препарата  $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{Ca}_{0,9}, \text{Cd}_{0,1})\text{O}_4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  теоретическое содержание кадмия составляет 1,72%. Под микроскопом кристаллы с содержанием кадмия не отличались от обычных кристаллов октабората калия—кальция. Для кадмийсодержащего октабората на установке ДРОН-2 были определены межплоскостные расстояния, которые сравнивались с ранее установленными данными для самого октабората калия—кальция, определенными по асимметричному методу [5].

Таблица

Межплоскостные расстояния для октабората калия—кальция и для октабората калия—кальция с содержанием кадмия

Без кадмия		С кадмием	
I	d/n	I	d/n
10	6,38	10	6,45
9	5,30	3	5,36
3	5,05	3	5,12
7	4,68	3	4,74
8	4,27	3	4,34
4	3,93	—	—
3	3,41	—	—
—	—	4	3,26
—	—	6	3,16
7	3,09	6	3,11
—	—	2	3,07
1	2,99	—	—
4	2,84	3	2,85
2	2,78	4	2,79
1	2,71	4	2,73
2	2,57	—	—
2	2,40	3	2,44
2	2,35	2	2,36
—	—	2	2,30
2	2,16	2	2,25
1	2,03	6	2,08

## ВЫВОДЫ

В кристаллах октабората калия и кальция возможно частичное замещение кальция на кадмий, при этом сохраняется кристаллическое строение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пенкаля Т. — В кн.: Очерки кристаллохимии. Л., 1974, с. 478.
2. Шаскальская М. Д. — В кн.: Кристаллография. М., 1976, с. 138.
3. Гобе Г. К. Синтезы боратов. Ч. 2. Рига, 1972. 64 с.
4. Кумов В. Н. — ЖАХ, 1954, т. 9, с. 229.
5. Гобе Г. К., Кука П. Я. — ЖНХ, 1970, т. 15, № 5, с. 1176—1180.

V. Naglis

### POTASSIUM-CALCIUM OCTABORATE WITH TRACES OF CADMIUM

#### Summary

In potassium-calcium octaborate calcium may be partially displaced by heavy metal ions of the same positive charge. In this way traces of heavy metals can be homogeneously dispersed in the octaborate as homogeneity can never be obtained by simple addition and mechanical interaction. The addition of cadmium to potassium-calcium octaborate has been reported in this paper since cadmium and calcium have the same ionic radii. A potassium-calcium octaborate preparation containing 1.57% of cadmium has been obtained by an exchange reaction. The crystalline structure of the octaborate remains unchanged.

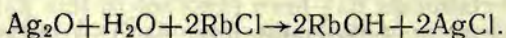
Б. Ф. Скуя

## СИНТЕЗ ОКТАБОРАТА РУБИДИЯ И КАЛЬЦИЯ ИЗ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БОРАТА КАЛЬЦИЯ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

В настоящее время большое внимание уделяется редким мало изученным и до сих пор практически не используемым элементам, в том числе тяжелым и щелочным металлам, а среди них — рубидийсодержащим боратам.

Многим октаборатам свойственна способность хорошо кристаллизироваться. В этом отношении исключением не является октаборат рубидия и кальция  $Rb_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ , в первый раз описанный в 1967 г. [1]. По этому методу процесс синтеза трудоемок. Вначале необходимо синтезировать оксид серебра из нитрата серебра, прибавляя гидроксид натрия. Оксид серебра требуется для превращения хлорида рубидия в гидроксид рубидия:



К раствору гидроксида прибавляют борную кислоту в таком количестве, чтобы получить раствор бората рубидия с отношением  $B_2O_3 : Rb_2O$  около 2.

Синтез октабората рубидия и кальция осуществляется по обменной реакции. К раствору бората рубидия прибавляется раствор хлорида кальция в таком количестве, чтобы борат рубидия был в большом избытке, следовательно, в маточном растворе остаются большие количества неиспользованного дорогостоящего рубидия. Жидкая фаза, кроме того, засоряется хлорид-ионами. Следовательно, метод по [1] крайне невыгоден для синтеза этого бората в больших количествах.

Условия для синтеза октабората рубидия и кальция изменились, когда отечественная промышленность стала выпускать гидроксид рубидия. Это позволяет прямым путем синтезировать раствор бората рубидия. Более выгодно, чем синтезы по реакции обмена, применять синтезы на основе реакции взаимного пере-

хода. Этот метод разработан в работах [2, 3].

Как исходное соединение кальция, перспективным оказался некристаллический борат кальция, который вообще легко переходит в бораты другого состава, а в растворе бората рубидия определенного состава образуется кристаллический октаборат рубидия и кальция. В этом процессе соли рубидия не пропадают.

Химический состав некристаллического бората кальция не постоянный и колеблется в пределах 1,5—1,7  $\text{B}_2\text{O}_3$  на один моль  $\text{CaO}$  и  $4\text{H}_2\text{O}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза некристаллического бората кальция применялись данные работы [3]. 75 г буры растворялись в 450 мл воды. Отдельно в 50 мл воды растворялись 22 г кристаллического хлорида кальция. При смешивании растворов сразу образуются объемистые некристаллические осадки, которые немедленно отфильтровывают, промывают водой до отрицательной реакции на хлорид ион и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Синтезированный борат имеет химический состав:

$\text{CaO}$  24,01%,  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  46,69%,  
 $\text{H}_2\text{O}$  30,05%,

что соответствует формуле  $\text{CaO} \cdot 1,57\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,9\text{H}_2\text{O}$ .

В справочной литературе [4] имеются данные о растворимости системы  $\text{Rb}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$  при  $18^\circ\text{C}$  только для сильно щелочной части данной системы; более полные данные имеются для  $80^\circ\text{C}$ . В работе [1] имеются указания на то, что октаборат рубидия и кальция образуется при величине отношения  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Rb}_2\text{O}$  в жидкой фазе в пределах от 1,5 до 2,5. Следовательно, получаем вероятное поле кристаллизации этого бората согласно рисунку 1.

На основании этих данных был приготовлен раствор бората рубидия. К готовому раствору гидроксида рубидия, содержащему 58%  $\text{Rb}_2\text{O}$ , прибавляется борная кислота и вода с таким расчетом, что получается раствор тетрабората рубидия, который находится в середине поля кристаллизации октабората. Раствор бората рубидия имеет следующий химический состав:

$\text{Rb}_2\text{O}$  13,63%,  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  9,91%,

и отношение  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Rb}_2\text{O} = 1,95$ .



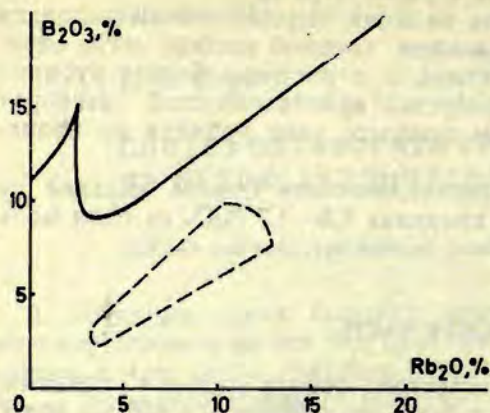
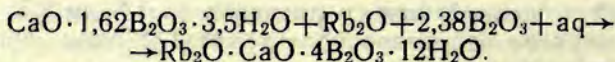


Рис. 1. Часть изотермы системы  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $80^\circ\text{C}$  и вероятное поле кристаллизации  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ :  
 ——— часть изотермы,  
 - - - - - вероятное поле.

К 100 г раствора бората рубидия прибавляется 1,0 г некристаллического бората кальция. Процесс кристаллизации длится при непрерывном перемешивании 20—24 часа. Под микроскопом наблюдаются характерные для октаборатов кристаллы. Данные анализы показаны в таблице 1 и доказывают осуществление процесса синтеза. Таким образом, экспериментально была доказана возможность синтеза кристаллического октабората рубидия и кальция из некристаллического бората кальция в растворе бората рубидия. Для синтеза октабората рубидия и кальция в больших количествах к 94 г раствора бората рубидия с составом 12,77%  $\text{Rb}_2\text{O}$  и 9,34%  $\text{B}_2\text{O}_3$  прибавляются 6 г некристаллического бората кальция, имеющего формулу  $\text{CaO} \cdot 1,62\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ . Переход в октаборат осуществляется по уравнению:



Точка А имеет координаты

$$A_x = \frac{100 \cdot 186,9}{737,68} = 25,34; \quad A_y = \frac{100 \cdot 2,38 \cdot 69,62}{737,68} = 22,76.$$

В исходном растворе имеется 12,00%  $\text{Rb}_2\text{O}$  и 8,78%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Вычисляют  $x_0$

$$x_0 = \frac{8,78 \cdot 25,34 - 12,00 \cdot 22,46}{8,78 - 22,46} = 3,44.$$

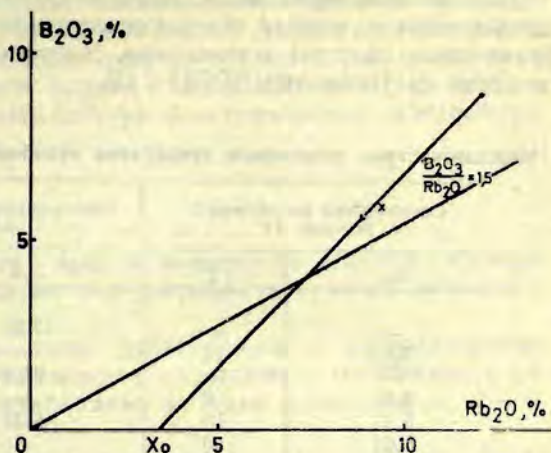


Рис. 2. Проверка протекания реакции перехода по графическому способу.

При образовании кристаллического октабората рубидия и кальция отношение  $V_2O_3:Rb_2O$  в жидкой фазе уменьшается, но оно не должно быть ниже 1,5. На рисунке 2 показана прямая с отношением  $V_2O_3:Rb_2O=1,5$ . Точка пересечения этих прямых соответствует составу жидкой фазы при максимально допустимом содержании некристаллического бората кальция.

Из рисунка видно, что это происходит при конечном составе жидкой фазы 7,6%  $Rb_2O$  и 5,2%  $V_2O_3$  и максимально допустимом содержании некристаллического бората кальция. Таким образом, с прибавлением 6 г бората не превышает максимально допустимое количество.

Согласно [2] вычисляется теоретическое содержание жидкой фазы. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Данные синтеза октабората рубидия и кальция

	$Rb_2O$ , %	$CaO$ , %	$V_2O_3$ , %	$H_2O$ , %	Сумма, %	Отношение
Исходный раствор	12,00	—	8,78	—	—	1,96
Жидк. ф. теор.	8,85	—	5,55	—	—	1,68
Жидк. ф. эксп.	9,33	—	5,87	—	—	1,70
Тв. ф. эксп.	25,36	7,62	36,55	30,97	100,50	1,97
Тв. ф. теор.	25,37	7,60	37,75	29,31	100,00	2,00

Полный переход в кристаллическое состояние осуществляется в течение 24 часов. Выход 15 г.

Для установления идентичности с ранее синтезированным октаборатом по методу обмена сравнивались дебаеграммы и инфракрасные спектры поглощения. Настоящий препарат был исследован на установке ДРОН-2 [3].

Таблица 2

**Межплоскостные расстояния препаратов октабората рубидия и кальция**

Синтезирован по обменной реакции [1]		Синтезирован из некристаллического бората кальция	
d/n	l	d/n	l
—	—	7,88	3
7,65	10	—	—
—	—	6,13	2
6,81	9	—	—
5,35	10	5,39	3
4,62	10	—	—
—	—	4,76	10
4,33	8	4,34	3
3,97	2	3,99	4
3,63	2	3,64	1
3,43	3	3,43	2
3,17	9	3,19	3
2,87	5	2,86	2
2,55	1	2,56	3
2,47	1	2,46	2
2,37	5	2,35	3
2,18	1	2,16	2
2,03	1	2,03	1
1,99	1	1,96	1
1,88	1	1,88	1

Инфракрасные спектры поглощения были сняты на установке UR-10, см. табл. 3.

Таблица 3

**ИКС препаратов октабората калия и кальция и рубидия и кальция, в см<sup>-1</sup>**

Октаборат калия и кальция синтезирован по обменной реакции [5]			Октаборат рубидия и кальция синтезирован по реакции перехода из некристаллического бората кальция		
461	840	1212	—	840	—
—	870	1278	470	—	—
490	957	1300	—	950	—
535	1014	1355	535	1010	1345
589	1040	1390	—	—	1390
598	1080	1450	598	1080	—
660	1130	—	660	—	—
715	—	1650	710	1160	—
798	1175	—	—	—	—

На основании экспериментальных данных установлена идентичность октабората рубидия и кальция, синтезированного различными способами. В борате имеется тот же самый анион что и в буре, поэтому строение бората —  $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , и по кристаллической номенклатуре борат является дитетраборатом рубидия и кальция.

### ВЫВОДЫ

Из некристаллического бората кальция по реакции перехода в растворе бората рубидия синтезирован октаборат рубидия и кальция.

По химическому анализу, дебаеграмме и инфракрасному спектру установлена идентичность получаемого соединения с ранее синтезированным октаборатом рубидия и кальция по обменной реакции.

По строению аниона установлено, что данный борат является дитетраборатом рубидия и кальция с формулой  $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Годе Г. К., Крума Г. К.* — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1967, т. 88, с. 33—39.
2. *Годе Г. К.* — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 17—37.
3. *Годе Г. К.* Синтезы боратов. Ч. 2, Рига, 1972, с. 64.
4. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Ч. 1—2, Л., 1973, с. 806—807.
5. *Годе Г. К., Зуйка И. В.* — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, с. 724—725.

B. Skuja

### THE SYNTHESIS OF RUBIDIUM AND CALCIUM OCTABORATE FROM NON-CRYSTALLINE CALCIUM BORATE

#### Summary

In systematic attempts to synthesize octaborates for the first time rubidium and calcium octaborate was also obtained in an exchange reaction from calcium chloride and rubidium borate solutions. The required rubidium hydroxide was obtained from rubidium chloride by treating it with silver oxide. The necessary rubidium borate was prepared from the obtained  $\text{RbOH}$  and boric acid. This method is very inconvenient because of the complicated preparation of rubidium borate; besides, chloride ions accumulate in the mother liquid thus preventing it from being reused.

In this report another method is described. Rubidium borate solution is obtained from commercial rubidium hydroxide and boric acid. If introduced into the prepared rubidium borate solution a calculated amount of non-crystalline calcium borate changes into crystalline rubidium and calcium borate. The obtained preparations appeared to be identical to the rubidium and calcium octaborate previously obtained that was verified by IR spectroscopy and x-ray diffraction patterns. As foreign ions do not contaminate the mother liquid, it can be reused. According to IR spectrum the same tetraborate ions which are present in alkali metal tetraborates, e. g., borax, are found in this borate, hence the formula of rubidium and calcium octaborate can be written as follows:  $Rb_2Ca[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 8H_2O$ .

УДК 549.732.1

**В. В. Кондратьева**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ**

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Исследования боратов, связанные с изучением их устойчивости, представляют несомненный интерес, так как в поверхностных условиях многие бораты начинают быстро изменяться и разрушаться, что приводит к обеднению боратовых рудных тел. Устойчивость боратов во многом определяется их структурой и характером дегидратации.

Автором было проведено терморентгеновское исследование распространённых кальциевых боратов в сочетании с термическим и ИК-спектроскопическим анализами\* для изучения фазового состава и структурных изменений в этих боратах в процессе нагревания.

Рентгеновское исследование осуществлялось на дифрактометре ДРОН-1 в высокотемпературной камере РКВ-1100; излучение медное, скорость вращения счетчика 1 и 2°/мин, скорость движения диаграммной ленты 1200 мм/ч, для регистрации импульсов использовались шкалы 200/20 и 100/10. Нагревание проводилось в воздушной среде со скоростью 100°/ч. Точность поддержания температуры  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Спиртовая суспензия образца наносилась на платиновую пластинку, которая одновременно служила эталоном. Терморентгеновское исследование проводилось по методике, описанной в [1]. Для контроля были сняты дифрактограммы для отдельно прокаленных образцов. Предварительно растертые пробы (навеска 0,01—0,02 г) прокаливались в муфельной электропечи в течение 30 мин с последующей закалкой. До 250°С прокаливание проводилось в термостате, где температура поддерживалась с точностью  $\pm 2^\circ$ . Температуры прокаливания определялись в соответствии с термограммами

\* Дериватограммы сняты И. Г. Муратовым (Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-т) и В. В. Тишкиной (Ленингр. ун-т), ИК-спектры сняты М. Л. Зориной (Ленингр. ун-т).

исследованных боратов. Конечная температура прокаливания для мейергофферита —  $1000^{\circ}\text{C}$ , для остальных минералов —  $800^{\circ}\text{C}$ .

### БОРАТЫ С КОЛЬЦЕВЫМИ ПОЛИИОНАМИ $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{-2}$

К боратам этого типа относятся иниит, мейергофферит, колеманит. Указанные минералы отличаются различным количеством молекул воды в структуре и разной степенью полимеризации борокислородных полиионов.

**Иниит**,  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , относится к островным боратам и характеризуется наличием кольцевых изолированных борокислородных комплексов из одного треугольника  $\text{B}[\text{O}_2(\text{OH})]$  и двух тетраэдров  $\text{B}[\text{O}_2(\text{OH})_2]$ , имеющих общие кислородные вершины. Отдельные полиионы соединяются ионами  $\text{Ca}$  и четырьмя молекулами воды в колонки  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] - \text{Ca} - \text{H}_2\text{O}$  параллельно оси  $\{110\}$ . Соседние колонки связываются между собой водородными связями [2]. Как видно из дифференциальной термической кривой иниита (рис. 1, а), процесс дегидратации начинается при  $80^{\circ}\text{C}$ . Выделение кристаллизационной воды в интервале температур  $80 - 120^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию промежуточных гидратов, близких по структуре к инииту. На дифрактограмме, снятой при  $120^{\circ}\text{C}$ , сохраняются дифракционные максимумы исходного минерала, но их интенсивности изменяются. При нагревании до  $170 - 180^{\circ}$  образуется слабо окристаллизованная фаза, сходная с мейергофферитом. Однако, эта фаза неустойчива и наблюдается лишь при нагревании при  $170^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 10^{\circ}$ ) в течение 30 мин. При последовательном нагревании в высокотемпературной камере при этой температуре образуется рентгеноаморфная фаза. Основная масса воды выделяется до  $200^{\circ}\text{C}$  и соответствует потере веса  $37,4\%$ . Остальные  $5,5\%$  конституционной воды удаляются постепенно в интервале температур  $200 - 320^{\circ}\text{C}$ . При нагревании от  $200$  до  $600^{\circ}\text{C}$  вещество находится в аморфном состоянии. Процесс упорядочения структуры новых фаз начинается при нагревании выше  $600^{\circ}$ . Экзотермической реакцией при  $710^{\circ}\text{C}$  сопровождается кристаллизация ромбической модификации  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  [3, № 18—281]. При дальнейшем нагревании степень окристаллизованности дибората кальция увеличивается. На термической кривой этот процесс отражается экзотермическим эффектом при  $815^{\circ}\text{C}$ . В этом же температурном интервале образуется дополнительная фаза —  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  [3, № 22—1133].

Рентгеновские данные хорошо согласуются с ИК-спектрами поглощения. В ИК-спектрах, снятых при  $815^{\circ}\text{C}$ , серии полос по-

глощения в области  $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$  указывают на увеличение степени полимеризации боратных групп. Бор находится в тройной и четверной координации. Таким образом, в процессе нагревания в структуре инионита, по-видимому, происходят следующие структурные изменения: по мере уменьшения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  двоянные полиэдры Са объединяются в бесконечные колонки, что приводит к образованию мейергофферита. При температуре выше  $180^\circ\text{C}$  начинается постепенное разрушение колонок  $\text{V}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\text{--Ca--H}_2\text{O}$  и образование бесконечных цепочек  $\text{VO}_2$  из борокислородных треугольников, связанных друг с другом ионами Са. Такую структуру имеет  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  [4]. Второй конечный продукт инионита  $\text{CaV}_4\text{O}_7$  имеет каркасную структуру с атомами бора в тройной и четверной координации [5].

**Мейергофферит**,  $\text{Ca}[\text{V}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Структура мейергофферита [6] отличается от инионита тем, что двоянные полиэдры кальция соединены в ней в бесконечные колонки, что способствует большей прочности структуры минерала.

Процесс дегидратации проходит в три этапа: в интервале температур от  $200$  до  $250^\circ\text{C}$  выделяется  $10,2\%$  воды, от  $250$  до  $400^\circ$  —  $9\%$  воды, от  $400$  до  $660^\circ$  постепенно удаляется  $11\%$  воды.

Структура мейергофферита сохраняется до  $175^\circ \pm 25^\circ\text{C}$ . При более высокой температуре образуются, по-видимому, промежуточные гидраты с близкой структурой. Нагревание выше  $200^\circ\text{C}$  приводит к разупорядочению структуры. На дифрактограммах, снятых при  $220\text{--}260^\circ$ , сохраняются лишь слабые дифракционные максимумы, что свидетельствует о начавшейся аморфизации вещества. При  $300^\circ\text{C}$  вещество уже полностью рентгеноаморфно. При этой температуре выделяются ОН-группы, что приводит к распаду борокислородных комплексов и разрушению кристаллической решетки. Аморфное состояние вещества сохраняется до  $680^\circ\text{C}$ . Процесс кристаллизации новых фаз начинается при нагревании выше  $700^\circ\text{C}$  и проявляется в появлении слабых дифракционных пиков. После боратовой перегруппировки, которая сопровождается экзотермическим эффектом при  $800^\circ\text{C}$ , образуется ромбическая модификация дибората кальция как основная фаза и тетрабората кальция как дополнительная фаза. Рентгеновские данные согласуются с ИК-спектроскопическими.

**Колеманит**,  $\text{Ca}[\text{V}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , наименее водный из трех исследованных боратов этой группы. Кольцевые изолированные полиионы  $[\text{V}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{-2}$  полимеризуются в структуре колеманита в бесконечные борокислородные цепочки вдоль оси [100]. Элемент цепочки  $[\text{V}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{-2}$  состоит из одного борокислородного треугольника и двух тетраэдров. Цепочки соединяются в



слои (010) атомами кальция, а слои — системой водородных связей и двумя из семи связей Са—О [7].

Дегидратация колеманита начинается при более высокой температуре ( $300^{\circ}\text{C}$ ) по сравнению с вышеописанными боратами. Причем в интервале температур  $300\text{—}390^{\circ}\text{C}$  выделяется всего 1,9% воды. Наибольшей скорости процесс дегидратации достигает при  $400^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре начинается одновременное выделение кристаллизационной и конституционной воды. Процесс идет настолько быстро, что часть вещества пробы распыляется. От  $400$  до  $500^{\circ}\text{C}$  потери веса составляют 22% и соответствуют теоретическому содержанию воды в минерале (21,9%). Ступенька при  $390^{\circ}\text{C}$  на термической кривой (см. рис. 1, в) связана, вероятно, с окончанием выделения кристаллизационной воды.

До  $300^{\circ}\text{C}$  никаких изменений в кристаллической решетке минерала не наблюдается. При  $350^{\circ}\text{C}$ , несмотря на выделение части кристаллизационной воды, структурных изменений не происходит, так как главную стабилизирующую роль в структуре играют атомы кальция и группы ОН. Однако показатели преломления при этом понижаются [8]. На дифрактограмме отмечается изменение интенсивности рефлексов, хотя общий характер структуры сохраняется. При этой температуре, по-видимому, образуется промежуточная гидратная форма. Кристаллическая решетка колеманита сохраняется до  $370\pm 20^{\circ}\text{C}$ . Нагревание при более высокой температуре ведет к удалению ОН-групп, что нарушает связи между цепочками, а затем приводит к разрыву самих борокислородных цепочек. В результате структура колеманита разрушается и минерал аморфизуется. При  $385^{\circ}\text{C}$  дифракционные пики на дифрактограммах отсутствуют. Аморфное состояние вещества сохраняется до  $770^{\circ}\text{C}$ . При нагревании выше этой температуры появляются дифракционные максимумы, отвечающие новым кристаллическим фазам: ромбической модификации метабората кальция  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  и тетрабората кальция  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ .

Изучение тепловых деформаций колеманита [9] показало, что минерал имеет резко анизотропный характер тепловых деформаций. При нагревании наиболее интенсивное расширение кристаллической решетки наблюдается вдоль нормали [010] к слоям (010), а вдоль цепочек [100] структура сжимается. Общий объем структуры при этом увеличивается, угол  $\beta$  уменьшается. Такой характер тепловых деформаций колеманита находится в хорошем согласии с особенностями его кристаллической структуры. Отрицательное тепловое расширение вдоль оси [100] может быть следствием не только теплового расширения колеманита

при нагревании, но и перестройки кристаллической решетки в пределах одного и того же структурного типа.

### БОРАТЫ СО СЛОЖНЫМИ ПОЛИИОНАМИ

**Джинорит**,  $\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Основу структуры составляют сложные полиионы  $[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6]^{4-}$ , которые построены двумя полиионами, найденными ранее в структуре танеллита и соединенными через общий атом кислорода [10]. К одному из таких полиионов присоединяется цепочка  $[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_3]^-$ . Полиионы располагаются слоями, параллельными плоскости (010). Слои связаны между собой за счет атомов Ca и водородных связей. Слоистый характер структуры определяет совершенную спайность по (010).

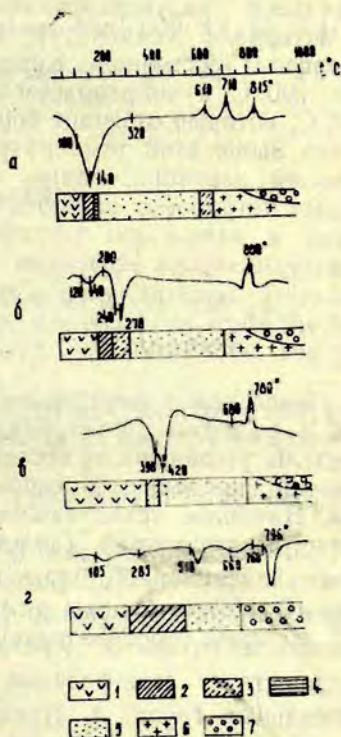


Рис. Термические кривые иниита (а), мейергоферита (б), колеманита (в), джинорита (г) и фазовый состав продуктов термического разложения:

- 1 — исходный минерал; 2 — промежуточные гидраты; 3 — полуморфная фаза; 4 — мейергоферит; 5 — аморфная фаза; 6 —  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ; 7 —  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ .

Кристаллизационная вода начинает выделяться при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ . На термической кривой (рис. 1, г), по дан-

ным К. В. Кострюковой [11], наблюдается слабый эндотермический эффект с началом при  $105^{\circ}\text{C}$ . Однако на этом этапе обезвоживания никаких структурных изменений не происходит. Дальнейшее выделение кристаллизационной воды при температуре выше  $250^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию промежуточных гидратов со структурой, близкой к структуре исходного минерала. Дифракционная картина при этом изменяется незначительно. Удаление конституционной воды начинается при температуре выше  $400^{\circ}\text{C}$  и сопровождается эндотермическим эффектом с началом при  $510^{\circ}\text{C}$ . Выделение гидроксильных групп нарушает связи внутри сложных полиионов в слое, в результате чего структура полностью разрушается и вещество аморфизуется. При  $450^{\circ}$  на дифрактограммах проявляются лишь несколько слабых дифракционных максимумов, что свидетельствует о значительной разупорядоченности кристаллической структуры. В интервале температур  $500\text{--}650^{\circ}\text{C}$  вещество находится в аморфном состоянии. Кристаллизация новых фаз начинается при  $700^{\circ}\text{C}$  и сопровождается экзотермическим эффектом при  $750^{\circ}\text{C}$ , который отвечает боратовой перегруппировке. При нагревании выше этой температуры продолжается процесс кристаллизации новообразований. Среди образовавшихся фаз преобладает тетраборат кальция  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ . Нагревание выше  $800^{\circ}$  приводит к плавлению тетрабората кальция и сопровождается эндотермическим эффектом с началом при  $796^{\circ}\text{C}$ .

## ВЫВОДЫ

Проведенное рентгеновское исследование кальциевых боратов с разными структурами показало, что: 1. Температурные пределы устойчивости исследованных минералов в значительной степени определяются типом структуры и содержанием воды в ней. Наиболее устойчивыми оказались бораты с цепочечной и слоистой структурой (колеманит и джинорит). 2. Выделение кристаллизационной воды приводит к образованию промежуточных гидратных фаз со структурой, близкой к структуре исходного минерала. 3. Переходу к новым кристаллическим фазам предшествует аморфизация вещества после выделения гидроксильных групп. 4. Процессы термического разложения необратимы. 5. Рентгеновские и ИК-спектроскопические данные свидетельствуют об увеличении количества атомов бора в тройной координации при повышении температуры прокаливании образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л., 1975. 398 с.
2. Clark J. R. — Acta Cryst., 1959, vol. 12, N 2, p. 162—170.
3. ASTM. Diffraction data and grouped numerical index of X-ray diffraction data, p. 1968—1972.
4. Marezio M., Plettinger H. A., Zachariasen W. H. — Acta Cryst., 1963, vol. 16, N 5, p. 390—392.
5. Заякина Н. В., Бровкин А. А. — Тезисы докл. XI Всесоюзн. совещ. по применению рентгеновских лучей для исследования материалов. Звенигород, 1976.
6. Christ C. L., Clark J. R. — Z. Krist., 1960, Bd. 114, H. 5/6, S. 321—342.
7. Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T. — Acta Cryst., 1958, vol. 11, N 11, p. 761—770.
8. Кондратьева В. В., Татарский В. Б. — Вестник Ленингр. ун-та, 1978, № 24, с. 132—136.
9. Филатов С. К., Кондратьева В. В. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1980, т. 16, № 3, с. 475—481.
10. Konnerl. A., Clark J. R., Christ C. L. — Amer. Min., 1970, vol. 55, N 11—12, p. 1911—1931.
11. Кострюкова К. В. — Труды ВНИИГ, 1964, вып. 65, с. 295—300.

V. Kondratjeva

### THE STUDY OF AQUEOUS CALCIUM BORATES

#### Summary

Thermal X-ray studies in combination with thermal infrared spectroscopic analyses on heating made it possible to study the behaviour of 3 calcium borate minerals with cyclic poly-ions, and gignorite with a complex oxyboron radical.

The stability limits of the studied materials, structural changes and the phase composition of the products of thermal decomposition were determined experimentally.

Borates with a chain and layer structure proved to be the most stable.

The amorphous state of the material precedes the transition to new crystalline phases (after borate regrouping).

The processes taking place on heating are irreversible. On raising the calcining temperature the number of boron atoms in the third coordination slightly increases.

Е. Н. Куркутова, Г. К. Года

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
НЕКОТОРЫХ БОРАТОВ**Владимирский государственный педагогический институт  
им. П. И. Лебедева-Полянского

Бораты характеризуются интересной кристаллохимией, широким спектром полезных физических свойств и разнообразными применениями в различных областях народного хозяйства. Борсодержащие кристаллы интенсивно исследуются на протяжении десятилетий методами структурного анализа, и внимание к этим веществам не ослабевает. Накоплен значительный экспериментальный материал, установлено много закономерностей, имеются фундаментальные обобщения и монографии, но почти неизменно во вновь исследуемых объектах продолжают обнаруживаться не менее интересные кристаллоструктурные закономерности и черты, которые либо сподвигают более глубокому пониманию и обоснованию уже сформулированных открытий, либо приковывают внимание к эффектам и явлениям, слабо изученным, ранее казавшимся единичными.

Наиболее распространенными борсодержащими соединениями являются водные бораты. К настоящему времени определены структуры нескольких десятков таких кристаллов. В данной обзорной статье речь идет о структурах нескольких водных боратов, в исследовании которых принимали участие авторы.

**Структура  $Rb_2O \cdot SrO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ .** Весьма большой интерес представляет группа синтетических октаборатов — сложных боратов одно- и двухвалентных катионов с общей формулой  $Me^I_2O \cdot Me^{II}O \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ , где  $Me^I$  — K,  $NH_4$ , Rb, Cs, а  $Me^{II}$  — Ca, Sr, Ba (известны октабораты и с 14-ю молекулами кристаллизационной воды). Октабораты образуются в слабощелочных средах при воздействии растворов боратов с одновалентными катионами на растворы солей кальция, стронция или бария и др. [1—3]. С целью выяснения строения борокислородного аниона были изучены ИК-спектры шести октаборатов [4, 5], в ко-

торых одновалентный катион — калий, рубидий или цезий, а двухвалентный — кальций и стронций. Спектры этих соединений оказались схожими со спектром буры, на основании чего было высказано мнение о том, что бура и октабораты имеют один и тот же анион. Для подтверждения этого предположения, а также для полного определения структуры октаборатов требовалось полное структурное исследование хотя бы одного представителя этого класса сложных изоструктурных соединений.

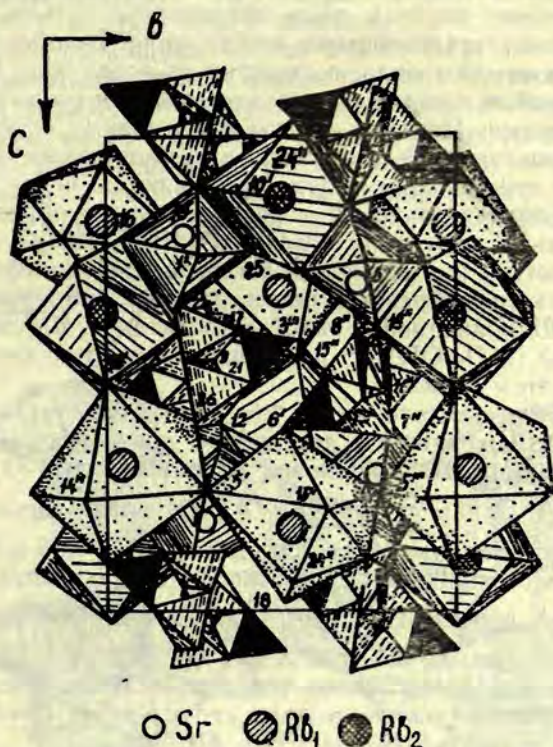


Рис. 1. Проекция структуры Rb, Sr-октабората на плоскость уз.

Октаборат рубидия—стронция  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{SrO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  принадлежит к ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки:  $a=11,61$ ;  $b=12,67$ ;  $c=16,72$  Å (точность 0,02—0,03 Å);  $z=4$ , пр. гр.  $\text{P2}_1\text{2}_1$ . Расшифровка структуры выполнена по трехмерной функции Патерсона в сочетании с последовательными синтезами электронной плотности.

Основные черты структуры октабората показаны на рис. 1 [6, 7]. Атомы Rb двух кристаллографически разных сортов располагаются внутри восьмивершинников, образованных атомами кислорода молекул воды и гидроксильных группы. В структуре обнаружены островные четырехъядерные борокислородные анионы  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ , представляющие собой кольца из двух В-тетраэдров и двух В-треугольников.

Вдоль оси у можно выделить зигзагообразные цепочки двух видов. Цепочки первого вида образованы только  $Rb_1$ -восьмивершинниками, сочлененными между собой общими вершинами. В цепочках второго вида, состоящих из чередующихся Sr-,  $Rb_2$ -многогранников, каждый Sr-октаэдр соединен по ребрам с двумя  $Rb_2$ -полиэдрами. Цепочки одного вида между собой непосредственно не связаны. В плоскости  $yz$  разноименные цепочки, располагаясь друг против друга, соединяются через общие для  $Rb_1$ - и  $Rb_2$ -полиэдров ребра, в результате чего образуются слои. Следовательно, структуру  $Rb_2O \cdot SrO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$  можно охарактеризовать и как слоистую. Каждый слой напоминает ажурную вязь, кольцеобразные петли которой образованы двумя тройками Rb-полиэдров и парой Sr-октаэдров. Борокислородные полианионы  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$  размещаются в этих петлях, цементируя при этом слои.

Межатомные расстояния в Rb, Sr-октаборате согласуются с данными, изложенными в литературе, для структур с аналогичными катионами. В Sr-полиэдре расстояния Sr—O составляют 2,34—2,47 Å. Длины связей Rb—O в  $Rb_1$ - и  $Rb_2$ -восьмивершинниках соответственно находятся в пределах 2,78—3,95 и 3,05—3,42 Å. Средние расстояния В—О в В-тетраэдрах находятся в пределах 1,45—1,48 Å при О—О 2,38—2,43 Å; в В-треугольниках длины связей В—О равны 1,38—1,40 Å при О—О 2,39—2,40 Å. В структуре имеются многочисленные водородные связи типа О—Н...О. На основании найденной модели структурную формулу можно записать в виде  $Rb_2Sr[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 8H_2O$ .

**Структура  $Mn_3[PO_4/VO_3] \cdot 3H_2O$ .** Гидрат марганцевого бората—фосфата (симанит) кристаллизуется в ромбической системе; элементарная ячейка характеризуется параметрами:  $a = 7,86$ ;  $b = 15,14$ ;  $c = 6,75$  (фотометод, точность 0,01—0,03 Å,  $MoK_{\alpha}$ -излучение. Пр. гр.  $Rb\bar{3}m$ ,  $z = 4$ ).

Координаты атомов марганца найдены путем анализа трехмерной патерсоновской функции, построенной по 995 независимым ненулевым отражениям. Остальные атомы локализованы из синтезов электронной плотности, и далее структура уточнена МНК

[8, 9]. Атомы  $Mn_1$  (в общем положении) располагаются внутри кислородных октаэдров, образованных тройками O и OH; атомы  $Mn_2$  (в зеркальных плоскостях) также находятся внутри октаэдров из трех O и трех OH. Октаэдры  $Mn_1$ , соединяясь между собой лежащими в плоскости ребрами, образуют ленты, непосредственно не связанные друг с другом (рис. 2). Пары лент цементируются изолированными  $Mn_2$ -октаэдрами и  $PO_3OH$ -тетраэдрами. Каждый  $Mn_2$ -полиэдр имеет две общие грани с соседними  $Mn_1$ -октаэдрами из одной ленты ( $O_4Mn_2O_5^VI O_8^{III}$ ,  $O_4Mn_2O_5^IV O_8^{III}$ ) и одну общую вершину  $O_6^{II}$  с двумя  $Mn_1$ -октаэдрами, принадлежащими другой ленте. В результате получают бесконечные ленточно-колоночные стержни состава  $[Mn_3O(OH)(PO_3OH)]_n^{-3n}$ , параллельные оси с. Через каждую элементарную ячейку проходит два таких стержня, связанных плоскостью скольжения p и сочлененных между собой водородными связями и островными борокислородными тетраэдрами  $VO(OH)_3$ . Тем самым стержни объединяются в единую структуру.

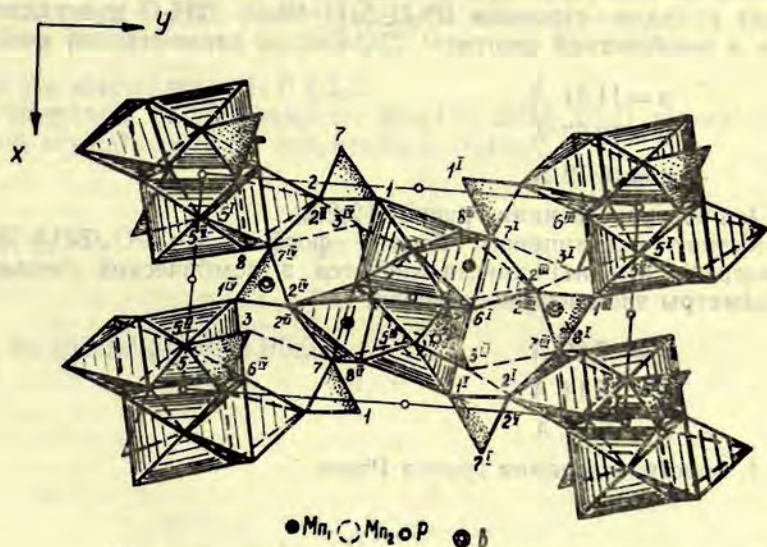


Рис. 2. Проекция структуры  $Mn_3[PO_4/VO_3] \cdot 3H_2O$  в полиэдрах вдоль оси с.

Средняя длина связей  $Mn-O$  в  $Mn_1$ - и  $Mn_2$ -октаэдрах, равная 2,23 и 2,24 Å, встречается в структурах довольно часто; зафиксированные же длины связей 2,31 и 2,47 Å редки и встре-



чаются, как правило, в структурах, характеризующихся, как и симанит, одномерным Мп-мотивом (структуры сейдозерита, лейкофеницита, нордита). Сочленение октаэдров по граням привело к сближению атомов Мп между собой до расстояния  $Mn_1-Mn_2$  3,067 Å; при сочленении по ребрам  $Mn_1-Mn_1$  равно 3,341 Å. Величина 3,067 Å является столь короткой, что можно предположить непосредственное взаимодействие атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$  между собой. В тетраэдрах фосфора и бора длины связей соответствуют данным, изложенным в литературе. Как особенность рассматриваемой структуры интересно отметить, что В-тетраэдр выступает, наряду с водородными связями O—H...O, в роли связующего звена между колонками Мп-октаэдров. Подобную роль часто выполняют Si-тетраэдры в структурах силиката (например, в велините).

### ВЫВОДЫ

Определены структуры для двух комплексных боратов. Октаборат рубидия—стронция  $Rb_2O \cdot SrO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$  кристаллизуется в ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки:

$$a = 11,61 \text{ Å}$$

$$b = 12,67 \text{ Å}$$

$$c = 16,72 \text{ Å}$$

$z=4$ , пространственная группа  $R 2_1 2_1 2_1$ .

Гидрат марганцевого бората—фосфата  $Mn_3[PO_4/BO_3] \cdot 3H_2O$  (минерал симанит) кристаллизуется в ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки:

$$a = 7,86 \text{ Å}$$

$$b = 15,14 \text{ Å}$$

$$c = 6,75 \text{ Å}$$

$z=4$ , пространственная группа  $R\bar{3}m$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Годе Г. К.* — Изв. АН ЛатвССР, 1952, № 1, с. 89.
2. *Годе Г. К., Кешан А. Д.* — В кн.: Химия боратов. Рига, 1954, с. 29.
3. *Годе Г. К., Крума Г. К.* — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1967, т. 88, с. 33.
4. *Годе Г. К., Зуйка И. В.* — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, с. 724.
5. *Годе Г. К., Зуйка И. В., Адияне Г. К.* — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, с. 538.

6. Куркутова Е. Н., Ивченко Н. П., Илюхин В. В. — ЖСХ, 1976, т. 17, № 5, с. 950.
7. Года Г. К., Ивченко Н. П., Рау В. Г., Куркутова Е. Н. — В кн.: Структура и свойства кристаллов. Владимир, 1975, вып. 3, с. 89.
8. Куркутова Е. Н., Рау В. Г., Руманова И. М. — Уч. зап. Владимир. пед. института, 1972, т. 40, вып. 6, с. 3.
9. Куркутова Е. Н. Дис. на соиск. учен. степени докт. физ.-мат. наук. М., 1979.

E. Kurkutova, H. Gode

## STRUCTURAL STUDIES OF SOME BORATES

### Summary

The structure of two complex borates has been determined. Rubidium-strontium octaborate  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{SrO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the orthorhombic system

$$\begin{aligned} a &= 11.61 \text{ \AA} \\ b &= 12.67 \text{ \AA} \\ c &= 16.72 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$z=4$ , the spacial group is  $P 2_1 2_1 2_1$ .

Manganese borate-phosphate  $\text{Mn}_3[\text{PO}_4/\text{BO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mineral sea-manite crystallizes in the orthorhombic system

$$\begin{aligned} a &= 7.86 \text{ \AA} \\ b &= 15.14 \text{ \AA} \\ c &= 6.75 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$z=$ , the spacial group is  $\text{Pbnm}$ .

Л. А. Клявия, М. К. Беркис

## ГЕКСАБОРАТ СТРОНЦИЯ Sr 135

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Стронциевые бораты обратили на себя внимание с момента, когда в природе были обнаружены чистые бораты стронция и смешанные кальциево-стронциевые бораты, в которых чаще преобладает стронций, несмотря на то, что в природе кальций более распространен, чем стронций. Среди природных минералов стронция обнаружены также гексабораты стронция. Однако относительно природных стронциевых боратов существует много неясностей и противоречий. Успешное решение синтеза гексабората стронция дает экспериментальный материал для углубленного изучения ряда вопросов, связанных с образованием боратов стронция в природе.

Известны два различных кристаллогидрата гексабората стронция — минерал таннелит  $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и витчит  $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того существует р-витчит, в котором соотношение компонентов иное. Аналогом из ряда колеманита является редкий минерал  $2\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В кальциевом борате хильгардите  $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}]$  часть кальция замещается стронцием. Такие минералы известны под названием стронциохильгардит, тыретскит и кургантаит. При замене в джинорите  $2\text{CaO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  части кальция стронцием, получается минерал стронцио-джинорит. Сложным стронциевым боратом является стронциоборит  $3\text{SrO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ . Небольшие примеси стронция обнаружены также в гексаборатах кальция: в волковските, ноубленте и гауэрите обнаружено 4,06%, 0,11% и 0,71% SrO соответственно. Чаще всего в стронциево-кальциевых боратах стронция больше, чем кальция. В стронцио-джинорите (Sr:Ca=1,86:1), кургантаите (SrO 32,66% и CaO 17,64%), витците (30,72% SrO и 1,69% CaO), р-витците (32,4% SrO), стронциохильгардите (20—25% SrO и 15—20% CaO). Таким образом, довольно много литературных данных имеется по природным боратам стронция [1]. С точки зрения химии, ли-

температуры по боратам стронция вообще и гексаборатам стронция в частности, довольно мало.

Гексаборат является самым кислым боратом стронция, который образуется в водном растворе. Его синтез осуществляется при избытке борной кислоты, что влечет за собой поглощение лишнего  $B_2O_3$ . При строгом соблюдении условий синтеза избыток  $B_2O_3$  можно устранить. В методах синтеза гексабората стронция, используемых и при синтезе гексабората кальция, имеются следующие варианты. Sr 135 образуется по ацетатному методу из ацетата стронция и борной кислоты в водном растворе. При повышенной температуре улетучивается уксусная кислота, раствор мутнеет и осаждаются мелкие кристаллы гексабората. При обработке карбоната стронция в растворе борной кислотой, вытесняется диоксид углерода, а гексаборат стронция выделяется в виде сферолитов [2]. По реакции нейтрализации гексаборат стронция получен при исследовании системы  $SrO-B_2O_3-H_2O$  в широком интервале температур. При большом избытке борной кислоты образуется Sr 135 с повышенным содержанием бора, который можно отмыть [3]. В случае с гексаборатом кальция повышенное содержание бора объясняется тем, что поле кристаллизации этого бората при  $25^\circ$  занимает узкую полосу рядом с ветвями кристаллизации борной кислоты и декабората калия. В работе [4] синтез гексабората кальция осуществлен при  $60^\circ$ . При повышенной температуре растворимость боратов значительно возрастает, расширяется область между ветвями кристаллизации декабората и тетрабората натрия, то есть увеличивается поле кристаллизации гексабората кальция и его можно синтезировать в чистом виде, без примесей. Кроме того, имеется еще одна возможность для удачного осуществления синтеза гексабората стронция. При сопоставлении изотерм систем  $Na_2O-B_2O_3-H_2O$ ,  $K_2O-B_2O_3-H_2O$  и  $(NH_4)_2O-B_2O_3-H_2O$  получены сравнимые данные. Концентрации выражены в молях на килограмм раствора. В таблице 1 указан химический состав, отношение и pH растворов для точки, соответствующей совмест-

Таблица 1

Характеристика растворов, соответствующих точкам совместной кристаллизации декаборатов и тетраборатов натрия, аммония и калия

Система	$M_2O$ моль/кг	$B_2O_3$ моль/кг	$\frac{B_2O_3}{M_2O}$	pH
$Na_2O-B_2O_3-H_2O$	0,39	1,67	4,28	7,13
$(NH_4)_2O-B_2O_3-H_2O$	0,54	1,71	3,17	8,25
$K_2O-B_2O_3-H_2O$	0,65	1,52	2,34	9,33

ной кристаллизации декаборатов и тетраборатов, а на рисунке 1 изображены части изотерм растворимости при 25°, имеющие значение при синтезе гексаборатов.

Судя по данным растворимости, согласно таблице 1, самыми подходящими боратами для синтеза гексаборатов являются соли натрия, так как в них отношение  $B_2O_3$  к основной части самое большое, а значения рН низкие. С этой точки зрения соли калия невыгодны для синтеза гексабората стронция по обменной реакции, поскольку имеют наименьшее отношение и высокое значение рН. Промежуточное положение занимают бораты аммония. Из рисунка 1 следует и другое. Пространство между ветвями кристаллизации декабората и тетрабората такое узкое, что при 25° ему соответствует небольшое поле кристаллизации. В присутствии боратов калия, как это известно, в соответствующих растворах образуется октаборат калия и кальция. Благодаря низким значениям рН растворов и имеющемуся расширению между ветвями кристаллизации декабората и тетрабората аммония, бораты аммония наиболее подходящие для синтеза гексаборатов. Экспериментальные опыты подтвердили правильность высказанных суждений.

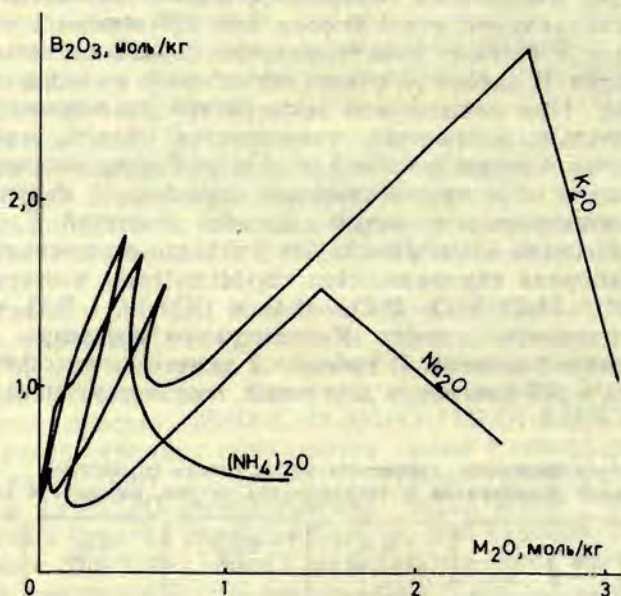


Рис. 1. Изотермы растворимости систем  $(NH_4)_2O-B_2O_3-H_2O$ ,  $Na_2O-B_2O_3-H_2O$  и  $K_2O-B_2O_3-H_2O$  и ветви кристаллизации борной кислоты и соответствующих боратов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексаборат стронция синтезирован по обменной реакции воздействием растворов боратов аммония различного состава на растворы хлорида стронция. Точка А имеет координаты:

$$A_x=12,94\%; \quad A_y=51,88\%.$$

Чистейший продукт получен следующим образом. В 1 литре воды растворяют 120 г борной кислоты и 60 мл водного раствора аммиака (плотность 0,91). Отдельно в 120 мл воды растворяют 10 г хлорида стронция  $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ . Оба раствора сливают вместе. Сразу выпадает аморфный осадок, в течение трех суток переходящий в кристаллическое состояние, без введения затравок. Под микроскопом при увеличении в 320 раз видны сферолиты, радиально сросшиеся мелкие иголки (см. рис.2). Осадки фильтруют и моют небольшим количеством холодной воды и сушат на воз-



Рис. 2. Сферолиты гексабората стронция  $SrO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Увеличение в 320 раз.

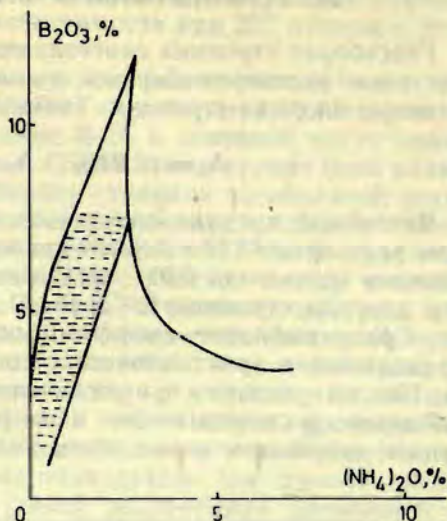


Рис. 3. Поле кристаллизации гексабората стронция в растворах боратов аммония.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния гексабората стронция

Данные авторов		Лит. [3]		Данные авторов		Лит. [3]	
d/n	1	d/n	1	d/n	1	d/n	1
7,45	8	7,5—7,2	10	2,84	3	2,81	6
5,89	4	5,97	6	2,62	3	2,62	6
4,98	4	5,02	6	2,46	1	2,46	2
4,71	3	4,71	2	2,40	2	2,40	4
4,28	3	4,30	6	—	—	2,34	4
4,12	5	4,11	6	2,27	2	2,28	4
—	—	3,73	4	—	—	2,23	2
3,61	4	3,64	4	2,12	10	2,12	8
3,40	2	3,39	6	2,05	2	2,05	4
3,18	3	3,18	2	2,01	6	2,01	6
3,09	4	3,07	6	1,94	1	1,94	4
2,90	2	—	—	1,81	2	1,79	4

Рентгенограмма Sr 135 снята на установке ДРОН, а в работе [3] межплоскостные расстояния определены в рентгеновской камере с медным излучением и никелевым фильтром.

В обоих случаях получен один и тот же борат, несмотря на различные приемы синтеза.

духе между листами фильтровальной бумаги. Выход около 12 г. Синтезированный Sr 135 представляет собой белый, рыхлый порошок. Данные химического анализа препаратов Sr 135, полученных по методу обмена, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав синтетического гексабората стронция, полученного по реакции обмена в растворах боратов аммония

№	SrO, %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	H <sub>2</sub> O, %	Сумма, %	$\frac{B_2O_3}{SrO}$
1	25,46	51,14	23,16	99,76	2,99
2	25,45	51,14	22,07	98,66	3,00
3	25,47	51,84	22,55	99,86	3,00
Теор. сост.	25,74	51,88	22,38	100,00	3,00

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЕКСАБОРАТА СТРОНЦИЯ В РАСТВОРАХ БОРАТОВ АММОНИЯ

Поле кристаллизации определялось экспериментально многократным синтезом исследуемого бората. Для этого приготавливались растворы боратов аммония с разными отношениями B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O и к каждому из них добавлялись небольшие количества раствора хлорида стронция. За процессом кристаллизации наблюдали через микроскоп. После появления характерных для гексабората стронция сферолитов проводился химический анализ жидких фаз. Таким образом определены концентрации растворов, соответствующих полю кристаллизации гексабората стронция (см. рис. 3). Оно соответствует кислой области растворов боратов аммония, при отношении B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к основной части больше двух. На рисунке 3 отмеченная прямая — одна из границ поля кристаллизации, а остальными границами поля кристаллизации Sr 135 являются ветви кристаллизации борной кислоты и декабората аммония, частично также небольшая часть растворов, примыкающая к ветви кристаллизации тетрабората аммония. Определенное поле кристаллизации можно использовать при расчетах для синтеза Sr 135 из других боратов стронция по реакциям перехода. Sr 135, синтезированный по реакции обмена, сравнивался с имеющим ту же формулу препаратом [3], но полученным по реакции нейтрализации. Сопоставлялись межплоскостные расстояния, см. таблицу 3.



## ВЫВОДЫ

Описан синтез гексабората стронция в растворах боратов аммония по обменной реакции. В растворах боратов аммония поле кристаллизации гексабората стронция шире, чем в растворах боратов натрия. Гексаборат стронция выделяется в виде сферолитов. При сопоставлении межплоскостных расстояний установлена идентичность синтезированного продукта с ранее полученным по реакции нейтрализации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьева В. В. Рентгенометрический определить боратов. Л., 1969. 247 с.
2. Кешан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, 1955, с. 86.
3. Lehmann H. A., Jäger H. — Z. anorg. Chemie., 1963, Bd. 326, N 12, S. 31.
4. Гюде Г. К., Галвиньш А. Я. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1972, № 3, с. 365.

L. Kļaviņa, M. Berķis

### STRONTIUM HEXABORATE Sr 135

#### Summary

The synthesis of strontium hexaborate in ammonium borate solutions by exchange reactions has been described. The composition of the solutions in which this compound forms has been experimentally determined. The crystallization field corresponds to the acidic region of ammonium borate solutions, the ratio of  $B_2O_3$  to the basic part being  $>2$ . The determined crystallization field can be used in the calculations of Sr 135 synthesis from other strontium borates in transition reactions. In ammonium borate solutions the crystallization field of strontium hexaborate is broader than in sodium borate solutions. Strontium hexaborate deposits in the form of spherulites. The identity of the synthesized product with that previously obtained in a neutralization reaction has been determined by matching X-ray patterns.

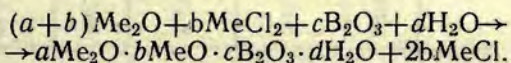
Я. Я. Швиркст

## ИССЛЕДОВАНИЕ БОРАТА БАРИЯ И АММОНИЯ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

В 1952 году впервые было синтезировано неизвестное в природе соединение  $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$  [1]. Оно получило название — октаборат калия и кальция. Позднее открыли целый ряд октаборатов с общей формулой  $Me_2^I O \cdot Me^{II} O \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ , где  $Me^I$  — K, Rb, Cs,  $NH_4^+$  и  $Me^{II}$  — Ca, Sr, Ba. Сейчас получены октабораты калия и кальция, калия и стронция, калия и бария, аммония и кальция [2], рубидия и стронция, цезия и стронция, рубидия и кальция, цезия и кальция [3] и рубидия и бария [4]. Уточнено, что октабораты образуются при значениях рН жидкой фазы между 9 и 11.

Одним из способов их синтеза является обменная реакция между раствором тетрабората щелочного металла или аммония и растворимой солью щелочноземельного металла по следующей схеме:



Чтобы поддержать рН жидкой фазы в указанных пределах, тетраборат щелочного металла берется в избытке — 4 раза больше, чем рассчитано по стехиометрической схеме [1].

Зная состав получаемого бората, при его синтезе удобно пользоваться специальными формулами, которые отражают изменение жидкой фазы во время синтеза [5].

Для октаборатов определены некоторые свойства, сняты дериватограммы, рентгенограммы, определены параметры кристаллической решетки, сняты инфракрасные абсорбционные спектры. Доказано, что октаборат калия и кальция имеет следующее строение:  $K_2Ca[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 8H_2O$ .

Практическое применение нашел октаборат калия и кальция. Его можно использовать в получении легкоплавких глазурей с

большим содержанием бора. Это позволяет заменить ядовитые соединения свинца и упростить процесс изготовления глазурей, поскольку отпадает стадия фриттования.

До сих пор данных о синтезе октабората бария и аммония нет. Считаю, что этот борат не образуется потому, что в ряду  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  уменьшаются комплексообразующие свойства [2].

Попытки синтезировать октаборат аммония и бария аналогично октаборату аммония и кальция были безуспешны. Получается аморфный борат, который не изменяется в течение нескольких месяцев. В связи с этим мы изменили условия, т. е. проводили синтез при низкой температуре. Для синтеза брали раствор тетрабората аммония и прибавляли рассчитанное количество раствора хлорида бария. Получили белый объемный осадок. В течение 7 суток образуется кристаллический борат бария и аммония.

При анализе бората количество бария определялось гравиметрически в виде  $\text{BaSO}_4$ . Аммиак определяли методом дистилляции. Борную кислоту определяли потенциометрическим титрованием раствором  $\text{NaOH}$ , последующим определением стехиометрического пункта графическим способом. В этом случае обычный объемный метод не применим из-за того, что в присутствии

Таблица

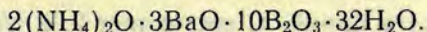
Составы жидких и твердых фаз при синтезе бората бария и аммония

Примечания	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , %	$\text{B}_2\text{O}_3$ , %	$\text{BaO}$ , %	$\text{BaCl}_2$ , %	$\text{H}_2\text{O}$ , %	Отношение
№ 1						
Жидкая фаза в начале синтеза	1,16	2,87	—	0,81	—	1,85
Жидкая фаза в конце синтеза	0,83	1,97	—	—	—	1,79
Жидкая фаза теоретически в конце синтеза	0,84	2,00	—	—	—	1,78
Твердая фаза	5,82	37,86	24,66	—	31,26	2,00
№ 2						
Жидкая фаза в начале синтеза	2,20	2,79	—	0,78	—	0,95
Жидкая фаза в конце синтеза	1,55	2,04	—	—	—	0,99
Жидкая фаза теоретически в конце синтеза	1,92	1,97	—	—	—	0,77
Твердая фаза	5,69	38,32	25,44	—	30,64	2,00
$2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{BaO} \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	5,67	37,90	25,04	—	31,39	2,00

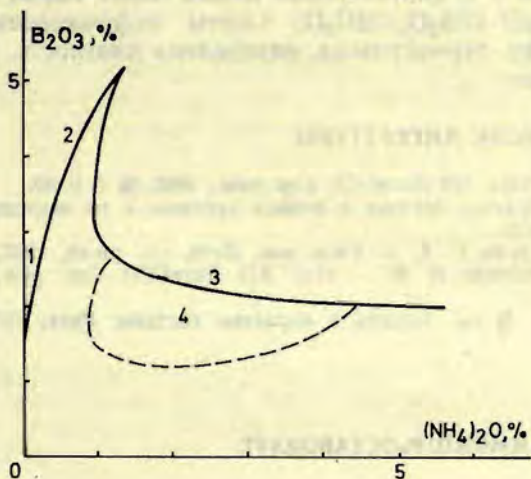
аммиака и аммонийных солей понижается точность определения борной кислоты.

По данным химического анализа состав бората аммония и бария отличается от состава известных октаборатов.

По результатам анализа полученный борат соответствует формуле:



В аналогичных синтезах отношение количества молей  $\text{B}_2\text{O}_3$  к сумме молей  $\text{BaO} + (\text{NH}_4)_2\text{O}$  в формуле бората практически всегда равно двум. Отношение между количеством  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$  колеблется и равно от 0,6 до 0,8 молей  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  на 1 моль  $\text{BaO}$ , причем сумма  $\text{BaO} + (\text{NH}_4)_2\text{O}$  практически не меняется.



Упрощенная изотерма растворимости системы  $(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $5^\circ$ :

1 — ветвь кристаллизации борной кислоты; 2 — ветвь кристаллизации декабората аммония; 3 — ветвь кристаллизации тетрабората аммония; 4 — поле кристаллизации бората бария и аммония.

Борат получили в интервалах рН жидкой фазы от 9,0 до 10,3. Поле кристаллизации находится в пределах концентраций от 1,4% до 2,0%  $\text{B}_2\text{O}_3$  и от 0,8% до 3,8%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ .

Снята термограмма до  $225^\circ\text{C}$ . В этом интервале обнаружены два эндотермических эффекта в интервалах от  $54^\circ\text{C}$  до  $65^\circ\text{C}$  и от  $68^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ .

На термогравиметрической кривой заметных переломов нет. Потери массы до 225°С составляют 28%.

Снят инфракрасный абсорбционный спектр бората. Спектр сопоставлен со спектром буры. Почти все абсорбционные максимумы в этих спектрах совпадают. Можно предположить, что у бората бария и аммония одинаковое строение боратниона с бурой:  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ .

Плотность бората при 25°С составляет 2,02 г/см<sup>3</sup>.

Полученный борат бария и аммония при 25°С неустойчив и теряет часть аммиака, превращаясь в аморфное вещество.

## ВЫВОДЫ

По реакции обмена между тетраборатом аммония и хлоридом бария при 5°С синтезирован новый борат бария и аммония  $2(NH_4)_2O \cdot 3BaO \cdot 10B_2O_3 \cdot 32H_2O$ . Сняты инфракрасный абсорбционный спектр, термограмма, определена плотность, часть поля кристаллизации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюде Г. Х. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1952, № 1, с. 89.
2. Кешан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, 1955, с. 121—126.
3. Гюде Г. К., Крума Г. К. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1967, т. 88, с. 33.
4. Гюде Г. К., Майоре И. В. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 3, с. 344.
5. Гюде Г. К. — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 17—37.

J. Svirksts

## BARIUM AND AMMONIUM OCTABORATE

### Summary

So far no data on the existence of barium and ammonium octaborate are known. The synthesis of the above compound is accomplished by an exchange reaction of ammonium tetraborate and barium chloride at 5°C. A crystalline substance is formed during 7 days. The ratio of  $B_2O_3$  to the basic part equals 2. Since the solid phase contains 0.6 to 0.8 moles of  $(NH_4)_2O$  per 1 mole of  $BaO$ , the formula of the product obtained can be expressed as follows:  $2(NH_4)_2O \cdot 3BaO \cdot 10B_2O_3 \cdot 32H_2O$ .

The concentrations of ammonium borate solutions in which crystalline barium and ammonium borate is formed have been determined. The pH of the solution ranges from 9.0 to 10.3. According

to IR-spectra is has been determined that the anion structure of the borate is the same as that of borax  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ .

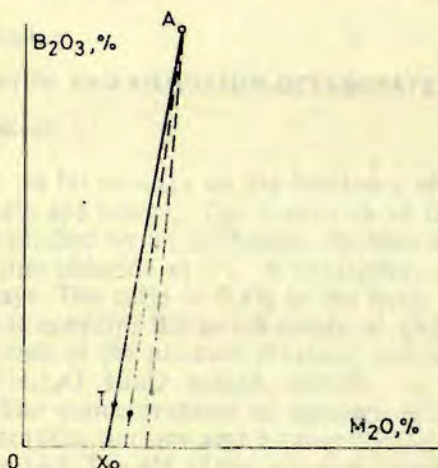
The synthesized barium and ammonium borate is stable at low temperatures. At 25°C it loses part of ammonia, changing into an amorphous substance.

УДК 546.273+681.3:546.273

П. Х. Года

## ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАЛЬКУЛЯТОРА БЗ-21 ПРИ РАСЧЕТАХ СИНТЕЗОВ БОРАТОВ

Бораты щелочноземельных металлов образуются в ненасыщенных водных растворах боратов щелочных металлов. Синтез может протекать по обменному процессу, а также по реакциям перехода. Образование боратов происходит в многокомпонентных системах, но, несмотря на это, в графическом виде изображается в простой прямоугольной системе координат [1]. На оси абсцисс изображается концентрация оксида щелочного металла  $M_2O$ , а на оси ординат концентрация  $B_2O_3$ . Исходная точка системы координат обозначает воду. Во время процесса образования кристаллического бората изменяется химический состав жидкой фазы. В зависимости от стехиометрии концентрации  $M_2O$  и  $B_2O_3$  могут уменьшаться или увеличиваться. Эти изменения концентраций происходят по прямым линиям — прямым кристаллизации. Направление прямых кристаллизации определяется двумя



Прямая, соединяющая точку А с исходным составом Р, пересекает ось абсциссы в точке  $x_0$ .

точками: точкой Т и точкой А (см. рис.). Точка Т изображает исходное состояние синтеза, для каждого конкретного случая исходный состав колеблется в определенных пределах, т. е. каждое отдельное исходное состояние имеет прямую кристаллизации, которые отличаются друг от друга направлением. Все прямые кристаллизации пересекаются в точке А. Точка А является, таким образом, постоянной точкой для синтеза какого-то бората по определенному способу.

Можно предполагать, что для нахождения направления, в котором будет изменяться состав жидкой фазы, можно просто соединить точку А с соответствующей точкой Т. Но в действительности такая возможность бывает очень редко. Образование боратов связано и с исходным составом Т, который зависит от растворимости боратов щелочных металлов. Растворимость боратов щелочных металлов невелика, следовательно точки Р находятся на небольшом расстоянии от осей координат. Местонахождение точки А зависит от стехиометрии процесса образования кристаллического бората, точка А находится на большом расстоянии от начала системы координат. Точка А может находиться во всех четырех квадрантах системы координат и на осях. По этим причинам прямое соединение точек Т и А не только неудобно, но и неточно. Ввиду того, что при кристаллизации боратов щелочноземельных металлов состав жидкой фазы изменяется незначительно, эту часть диаграммы в рабочих графиках изображают обычно в увеличенном масштабе.

Исходя из изложенного, направления прямых кристаллизации определяют всегда вычислением. Вычисляют координаты точки, где прямые кристаллизации пересекают ось абсциссы, эту точку обозначают  $x_0$ . Если точка А имеет координаты  $A_x$  и  $A_y$ , а координаты точки Т соответственно  $x_1$  и  $y_1$ , то  $x_0$  вычисляют по формуле

$$x_0 = \frac{y_1 \cdot A_x - x_1 \cdot A_y}{y_1 - A_y}$$

В этом уравнении  $A_x$  и  $A_y$  являются постоянными, а переменные  $x_1$  и  $y_1$ .

Эта формула при вычислениях неудобна, а при повторяющихся расчетах даже трудоемка в применении. По наличию калькулятора после введения программы такие расчеты очень просты.

←

Нажатием клавиш **В/О**, **Р**, **ШГ** вводят начало программы, и в крайнем правом крае табло появляется 00.



После этого вводят программу, выполняя 22 шага, как это показано ниже. Подряд выполняют все операции «КОМАНДА». Для проверки на левом крае табло появляется «КОД», а на правом крае появляется «АДРЕС».

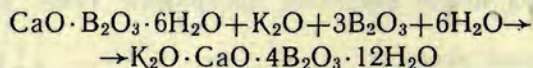
ШАГ	КОД	КОМАНДА	АДРЕС
1	42	F 4	01
2	06	↑	02
3	32	F 3	03
4	26	X	04
5	81	P 8	05
6	22	F 2	10
7	06	↑	11
8	52	F 5	12
9	26	X	13
10	06	↑	14
11	82	F 8	15
12	86	—	20
13	81	P 8	21
14	52	F 5	22
15	06	↑	23
16	32	F 3	24
17	86	—	25
18	06	↑	30
19	82	F 8	31
		←	
20	16	XУ	32
		→	
21	36	÷	33
22	78	C/П	34

Наконец, видно на табло:

78                      36                      16                      34

После шага № 22 нажатием **P** и **ШГ** переключают на рабочий режим, и на табло появляется 0. Значит, калькулятор подготовлен к работе.

Пример 1. Для синтеза октабората калия и кальция из гексагидрата дибората кальция в растворах боратов калия по схеме



точка А имеет координаты:  $A_x, A_y$ .

Для следующих пяти исходных состояний Т требуется вычислить соответствующие величины  $x_0$ :

Т	$x_1$	$y_1$	$x_0$	$x_0$
			изображ. на табло	результат
1	6,2	6,4	4,128252	4,13
2	4,8	8,7	1,195819	1,20
3	3,1	5,2	8,979396 — 01	0,90
4	2,6	4,8	5,097897 — 01	0,51
5	3,5	8,7	—5,817989 — 01	—0,58

Решение. Заносят подряд значения для  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $x_1$ ,  $y_1$  — каждое в свою память Р:

$A_x$	14,61	Р	2
$A_y$	32,38	Р	3
$x_1$	6,2	Р	4
$y_1$	6,4	Р	5

для получения результата нажимают:

**В/О** и **С/П**,

и через несколько секунд на табло появляется результат 4,128252.

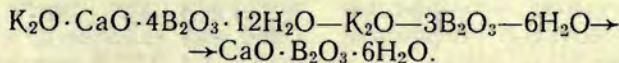
Для вычисления  $x_0$  для следующих исходных состояний вносят только соответствующие значения для  $x_1$  и  $y_1$ :

4,8	Р	4
8,7	Р	5.

После нажатия клавиш **В/О** и **С/П**, на табло появляется 1,195819.

Если теперь требуется вычислить данные  $x_0$  для другого процесса, заносят в память Р 2 и Р 3 соответствующие значения для точки А.

Пример 2. Надо вычислить значения  $x_0$  для синтеза гексагидрата дибората кальция из октабората калия и кальция, который проходит по схеме



В этом процессе точка А имеет координаты:

$$A_x = -40,29; \quad A_y = -89,33.$$

Получаются следующие данные:

T	$x_1$	$y_1$	$x_0$	$x_0$
			изображение на табло	результат
1	2,0	0	2	2,00
2	2,6	2,2	1,569103	1,57
3	3,2	2,4	2,062138	2,06

### ВЫВОДЫ

В статье показано, как при помощи простой программы можно использовать микрокалькулятор БЗ-21 для решения вопросов при синтезах боратов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Года Г. К. — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 17—37.

P. Gode

#### THE USE OF MICROCALCULATOR БЗ-21 IN THE CALCULATIONS OF BORATE SYNTHESSES

##### Summary

The present stage of the development of borate chemistry makes it possible to predict the conditions for borate synthesis by graphic and mathematical methods. In systematic research many calculations that are to be made are inconvenient for computing. To calculate the directions of crystallization lines a simple programme has been compiled for a pocket-calculator. The programme involves 22 steps.

УДК 546.273:536.664

Л. К. Свирко, А. К. Баев, В. П. Глыбин

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БОРАТОВ МАРГАНЦА

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Целью настоящей работы является термохимическое исследование кристаллогидратов боратов марганца  $MnV_2O_4 \cdot 3H_2O$ ,  $Mn_2V_6O_{11} \cdot 8H_2O$ ,  $MnV_6O_{10} \cdot 7H_2O$ ,  $MnV_6O_{10} \cdot 5H_2O$ . Следует отметить, что бораты марганца относятся к не изученным в термохимическом плане соединениям, и сведений, касающихся основных термодинамических констант, в литературе не имеется.

В данной работе методом калориметрии растворения определены стандартные энтальпии образования кристаллогидратов боратов марганца.

Процессы дегидратации изучены тензиметрическим методом. В результате получены термодинамические характеристики процессов обезвоживания.

Совокупность экспериментальных данных позволила рассчитать стандартные энтальпии образования безводных боратов марганца.

Для идентификации боратов использовались методы химического анализа, индифферентного компонента, рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия.

Диборат марганца синтезирован по обменной реакции из растворов хлорида марганца и буры в интервале концентраций 0,1—0,2 N при  $pH \sim 8,5$  [1]. Состав полученного аморфного бората определен методом индифферентного компонента и соответствует формуле  $MnV_2O_4 \cdot 3H_2O$ . Термограмма дибората марганца имеет ряд эффектов: эндозффекты дегидратации при  $150^\circ C$  и плавления при  $960^\circ C$ , экзозффект боратовой перегруппировки при  $670^\circ C$  [2]. Согласно ИК-спектрам [3] диборат марганца содержит четырехкоординированный бор, а также бор в гибридной координации и кристаллизационную воду.

Триборат марганца получен также по обменной реакции из растворов хлорида марганца и калиевой буры в интервале кон-

центраций 0,5—1,0 N при  $pH \sim 7,7$ . Мелкокристаллический триборат марганца имеет химическую формулу  $Mn_2B_6O_{11} \cdot 8H_2O$ . Идентифицировать триборат рентгенографически нам не удалось из-за отсутствия в литературе значений межплоскостных расстояний. На термограмме исходного бората наблюдаются два эндотермических эффекта дегидратации при 137 и 200° С, а также экзотермический эффект боратовой перегруппировки при 640° С.

ИК-спектр трибората содержит полосы поглощения трех- и четырехкоординированного бора, кристаллизационной воды и гидроксильных групп.

Гексаборат марганца  $MnB_6O_{10} \cdot 7H_2O$  синтезирован кристаллизацией из гомогенного раствора, получающегося сливанием растворов хлорида марганца, буры и борной кислоты при 26° С [4]. Инфракрасный спектр гексабората марганца аналогичен спектру  $MgB_6O_{10} \cdot 7H_2O$ . Изоморфизм гексаборатов марганца и магния также следует из сопоставления рентгенограмм и характера их дегидратации [5].

Дегидратация гексабората на воздухе в интервале температур 60—100° С протекает через стадию образования промежуточного бората состава  $MnB_6O_{10} \cdot 5H_2O$ , который идентифицирован нами с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Дальнейшее нагревание его до 500° С приводит к потере еще пяти молей воды.

Для получения термодинамических данных была проведена серия измерений энтальпий растворения полученных препаратов в 1,82 N соляной кислоте в калориметре растворения с изотермической оболочкой, описанном в [6]. В связи с малой скоростью растворения боратов при стандартной температуре (25° С) растворение кристаллогидратов (за исключением дибората) в соляной кислоте осуществлялось при 50° С. Применение повышенной температуры позволило значительно сократить продолжительность главного периода до 15—20 минут.

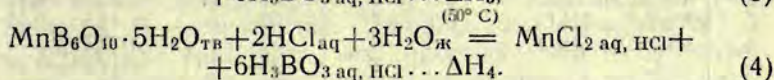
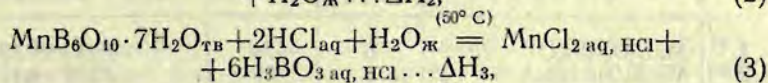
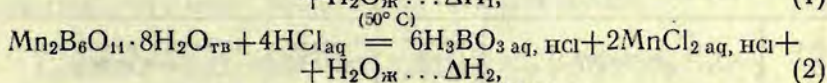
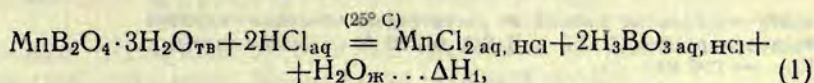
Использованная в работе калориметрическая ячейка емкостью 150 мл была изготовлена из титана и снабжалась магнитной пропеллерной мешалкой из палладированного никеля, нагревателем для определения теплового значения калориметра, термистором и устройством для раздавливания ампул. Ячейка помещалась в ультратермостат, в котором поддерживалась необходимая температура с точностью  $\pm 0,005^\circ C$ . Изменение сопротивления термистора в ходе опыта записывалось на диаграммную ленту наноамперметра EZ-2.

Перед проведением калориметрического опыта дважды определялось тепловое значение калориметра и в расчетах использовалась средняя величина  $W$ . Погрешность в измерении электри-

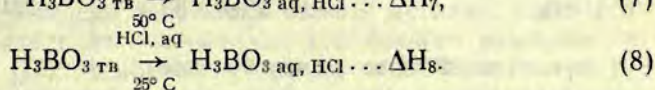
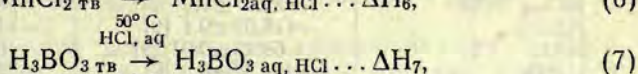
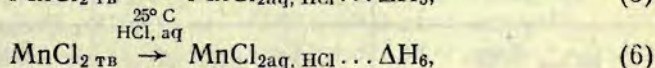
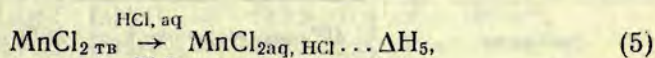
ческой энергии не превышала  $\pm 0,05\%$ . Тепловая чувствительность установки составляла 0,01 кал.

Калориметр проверялся по теплоте растворения KCl в воде при 25° С. В среднем из восьми опытов была получена величина энтальпии растворения KCl (разбавление 1:200), равная  $4214 \pm 10$  кал·моль<sup>-1</sup>, согласующаяся с общепринятой [7].

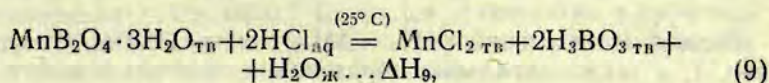
При термохимическом исследовании боратов марганца основными калориметрическими реакциями являются реакции растворения кристаллогидратов в соляной кислоте:



С целью составления термохимических циклов дополнительно были измерены энтальпии растворения борной кислоты и дихлорида марганца в соляной кислоте при 25 и 50° С. Соответствующие калориметрические процессы можно выразить схемами:



Результаты опытов по термохимическому изучению реакций (1—8) приведены в таблице 1. Комбинируя и алгебраически суммируя уравнения (1—8), получаем следующие уравнения гипотетических процессов:



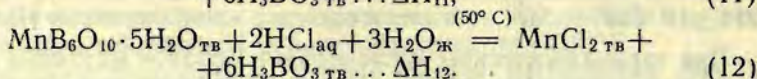
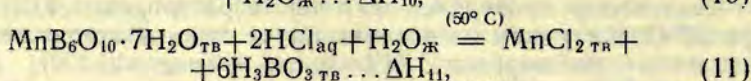
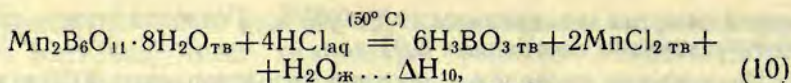


Таблица 1

Экспериментальные данные по растворению кристаллогидратов боратов марганца,  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в 1,82 N соляной кислоте ( $V_{\text{HCl}} = 130$  мл)

№№ пп	Соединение	Количество опытов	Температура, °C	Энтальпия растворения, ккал·моль <sup>-1</sup>
1.	$\text{MnB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6	25	$-11,40 \pm 0,35$
2.	$\text{Mn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6	50	$-12,55 \pm 0,15$
3.	$\text{MnB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	7	50	$+16,54 \pm 0,15$
4.	$\text{MnB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6	50	$+9,11 \pm 0,15$
5.	$\text{MnCl}_2$	7	25	$-14,85 \pm 0,20$
6.	$\text{MnCl}_2$	6	50	$-15,59 \pm 0,55$
7.	$\text{H}_3\text{BO}_3$	7	25	$+5,68 \pm 0,15$
8.	$\text{H}_3\text{BO}_3$	6	50	$+5,69 \pm 0,45$

Таблица 2

Энтальпии образования некоторых соединений при 298° и 323° K

Соединение	$\Delta\text{H}^\circ_{\text{f}, 298}$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$\Delta\text{H}^\circ_{\text{f}, 298}$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
$\text{HCl}_{\text{ақ}} (1:31)$	$-39,37 \pm 0,01 [7]$	$-39,73 \pm 0,01 [8]$
$\text{MnCl}_2_{\text{ТВ}}$	$-115,02 \pm 0,1 [9]$	$-114,97 \pm 0,1^*$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$	$-68,32 \pm 0,01 [9]$	$-68,13 \pm 0,01^*$
$\text{H}_3\text{BO}_3_{\text{ТВ}}$	$-261,52 \pm 0,2 [9]$	$-261,67 \pm 0,2^*$

\* Пересчет на 323° K по формуле Кирхгофа.

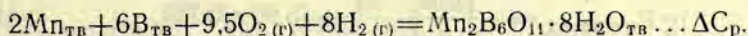
Здесь:

$$\begin{aligned} \Delta\text{H}_9 &= \Delta\text{H}_1 - \Delta\text{H}_5 - 2\Delta\text{H}_7 & \Delta\text{H}_9 &= -7,9 \pm 0,53 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \\ \Delta\text{H}_{10} &= \Delta\text{H}_2 - 2\Delta\text{H}_6 - 6\Delta\text{H}_3 & \Delta\text{H}_{10} &= -15,5 \pm 2,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \\ \Delta\text{H}_{11} &= \Delta\text{H}_3 - \Delta\text{H}_6 - \Delta\text{H}_8 & \Delta\text{H}_{11} &= +2,0 \pm 2,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \\ \Delta\text{H}_{12} &= \Delta\text{H}_4 - \Delta\text{H}_6 - 6\Delta\text{H}_8 & \Delta\text{H}_{12} &= -9,2 \pm 2,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

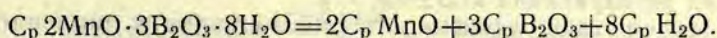
Величины энтальпий ( $\Delta\text{H}_9 - \Delta\text{H}_{12}$ ), вычисленных по данным табл. 1, а также энтальпии образования опорных веществ, при-

веденные в табл. 2, являются исходными при расчете стандартных энтальпий образования кристаллогидратов боратов марганца.

В случае соединений  $Mn_2B_6O_{11} \cdot 8H_2O_{ТВ}$ ,  $MnB_6O_{10} \cdot 7H_2O_{ТВ}$ ,  $MnB_6O_{10} \cdot 5H_2O_{ТВ}$  для перехода к стандартным условиям ( $298^\circ K$ ,  $P=1$  атм.) в расчет была введена поправка на теплоемкость, вычисленная следующим образом (на примере  $Mn_2B_6O_{11} \cdot 8H_2O_{ТВ}$ ):

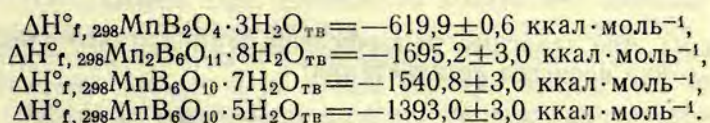


Величины теплоемкостей простых тел взяты из [9], а теплоемкость трибората марганца найдена из соотношения:



Такое приближение для наших целей является достаточно точным ввиду малого температурного интервала, на который введена поправка. В этом случае  $C_p = 209,5$  кал·моль<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup>, а  $\Delta C_p$  образования трибората из простых тел составляет 58,7 кал·моль<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup> и, следовательно, поправка на теплоемкость ( $\Delta C_p \cdot \Delta T$ ) равна 1468 кал.

Таким образом, с учетом поправок на теплоемкость были вычислены стандартные энтальпии образования кристаллогидратов боратов марганца:



Изучение процессов дегидратации кристаллогидратов боратов марганца проведено тензиметрическим методом в его статическом варианте с использованием стеклянного мембранного нуля-манометра [10]. Мембранная камера заполнялась исследуемым веществом, отсросток мембранной камеры перепаявался под вакуумом. Вещество предварительно замораживалось жидким азотом во избежание возможных потерь воды из навески. Затем мембранный нуль-манометр помещался в термостат и проводилось измерение давления пара при различных температурах. Точность измерения температуры составляла 0,5 градуса, точность измерения давления 0,1 мм рт. ст. Равновесие в боратных системах устанавливается очень медленно, и изучение процесса дегидратации требует нескольких месяцев.



Дегидратация дибората марганца протекает в две стадии. В интервале 48—100° С, согласно расчетам по уравнению Менделеева—Клапейрона, отщепляется один моль кристаллизационной воды.

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволила получить усредненные логарифмические зависимости давления пара от обратной температуры, выражаемые уравнением для первой стадии дегидратации:

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -\frac{(2608 \pm 120)}{T} + (5,96 \pm 0,12). \quad (13)$$

Исходя из полученного соотношения (13) рассчитаны следующие значения энтальпии дегидратации  $11,9 \pm 0,3$  ккал·моль<sup>-1</sup>, энтропии дегидратации  $27,3 \pm 0,8$  э. е.

На второй стадии зависимость давления пара от температуры линейная, здесь в интервале температур 108—450° С удаляется конституционная вода.

Таким образом,  $\text{MnB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  следует отнести к моногидрату с анионом, содержащим четыре гидроксильные группы.

Дегидратация трибората марганца протекает в три стадии: в интервале 30—108° С отщепляются три моля кристаллизационной воды. Зависимость давления пара от температуры на этом участке описывается уравнением:

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -\frac{(3109 \pm 125)}{T} + (7,85 \pm 0,23). \quad (14)$$

Исходя из этой зависимости вычислены термодинамические характеристики процесса дегидратации:

$$\Delta H^\circ_T = 14,2 \pm 0,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad \Delta S^\circ_T = 22,7 \pm 0,9 \text{ э. е.}$$

На второй и последующей ступенях давление насыщенного пара воды над кристаллогидратом зависит от массы навески и приблизительно прямо пропорционально отношению массы гидрата к объему мембранной камеры. Такая зависимость говорит о дивариантности системы, которая может быть обусловлена образованием твердых растворов между борат-анионами. На второй стадии выделяется два моля воды, на третьей три моля конституционной воды. Зависимость давления пара от температуры линейная.

Опыты по изучению дегидратации гексабората марганца проводились в интервале температур 0—450° С. Отщепление кристаллизационной воды осуществляется в две стадии. В интервале

45—88°С выделяется два моля воды, далее в области температур 120—180°С отщепляется еще два моля кристаллизационной воды. Было установлено, что выделение этого вида воды является процессом обратимым. Найденная последовательность отщепления воды находится в хорошем согласии с дериватографическими данными.

Зависимость давления пара от температуры выражается уравнениями:

для первой стадии дегидратации —

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -\frac{(3030 \pm 150)}{T} + (7,13 \pm 0,15), \quad (15)$$

для второй стадии дегидратации —

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -\frac{(4359 \pm 158)}{T} + (9,02 \pm 0,26). \quad (16)$$

Исходя из полученных соотношений (15) и (16) рассчитаны следующие значения энтальпии и энтропии дегидратации:

I ступень:  $\Delta H^\circ_{\tau} = 13,9 \pm 0,5$  ккал·моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\circ_{\tau} = 19,5 \pm 0,68$  э.е.

II ступень:  $\Delta H^\circ_{\tau} = 19,9 \pm 0,5$  ккал·моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\circ_{\tau} = 28,1 \pm 1,0$  э.е.

Касаясь общих закономерностей процессов дегидратации боратов в равновесных условиях, в первую очередь следует отметить, что переход кристаллогидратов в безводное состояние осуществляется через ряд промежуточных ступеней в определенной последовательности. При отщеплении кристаллизационной воды наблюдается экспоненциальная зависимость давления пара (воды) от температуры и равновесие в системе устанавливается относительно быстро. В то время как при отщеплении конституционной воды зависимость давления пара от температуры прямолинейная, что косвенно указывает на образование в системе твердых растворов, и при этом не всегда система находится в состоянии термодинамического равновесия. На основании этого вода в боратах может быть дифференцирована на собственно кристаллизационную и конституционную (гидроксильные группы борат-анионов). Энтальпия дегидратации конституционной воды не может быть определена экспериментально из-за неравновесности этой стадии процесса. Поэтому для получения стандартных энтальпий образования безводных боратов марганца нами применена схема расчета с учетом структуры кристаллогидратов, в которой энтальпия дегидратации кристаллизационной воды берется непосредственно из экспериментальных данных, а энтальпия дегидратации конституционной воды принята для всех

боратов марганца равной энтальпии дегидратации метаборной кислоты. В расчетах мы использовали усредненную величину энтальпии дегидратации  $\text{HBO}_2$  (моноклинной и орторомбической модификаций), равную  $7,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Таким образом, расчет энтальпий дегидратации боратов марганца сводится к суммированию энтальпий отдельных стадий процессов обезвоживания. Так, расчет энтальпии дегидратации дибората марганца был проведен с учетом того, что одна молекула воды — кристаллизационная, а две другие находятся в виде гидроксильных групп аниона. Следовательно, энтальпия дегидратации дибората равна  $15 \pm 1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а стандартная энтальпия образования безводного дибората  $\Delta H_{f, 298}^\circ \text{MnV}_2\text{O}_4 = -399,1 \pm 2,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Суммированием энтальпий дегидратации отдельных стадий с учетом данных тензиметрии получена энтальпия дегидратации трибората марганца, равная  $46,6 \pm 1,0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Стандартная энтальпия образования безводного трибората марганца рассчитана равной:

$$\Delta H_{f, 298}^\circ \text{Mn}_2\text{V}_6\text{O}_{11} = -1102 \pm 4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Стандартная энтальпия образования безводного гексабората, с учетом суммарной величины энтальпии дегидратации, равной  $47,9 \pm 1,0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , составляет:

$$\Delta H_{f, 298}^\circ \text{MnV}_6\text{O}_{10} = -1014,7 \pm 4,0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

## ВЫВОДЫ

1. Калориметрическим и тензиметрическим методами получены величины стандартных энтальпий образования кристаллогидратов боратов марганца и энтальпий и энтропии процессов отщепления кристаллизационной воды.

2. Рассчитаны стандартные энтальпии образования безводных боратов марганца.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко В. Ф., Свирко Л. К. — Изв. вузов. Сер. хим., 1973, т. 16, вып. 4.
2. Бойко В. Ф., Шарай В. Н., Свирко Л. К., Гладкая Э. П. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1972, № 5, с. 544—547.
3. Свирко Л. К., Бойко В. Ф. — ЖПС, 1973, т. 19, вып. 3, с. 516—519.
4. Кешан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их использование. Рига, 1955. 176 с.
5. Lehtmar H., Kessler G. — Z. anorg. allgem. Chem., 1967, Bd. 354, S. 30—36.
6. Пупликова О. Н., Глыбин В. П., Полешко Г. Д., Новиков Г. И. — ЖНХ, 1978, вып. 12, с. 3378—3380.

7. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. — В кн.: Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1968, с. 350.
8. Вревский М. С. — В кн.: Работы по теории растворов. М.—Л., 1953, с. 334.
9. Наумов Г. Б., Рыженко И. Л., Ходаковский И. Н. Справочник термодинамических величин. М., 1971. с. 238.
10. Суворов А. В. — В кн.: Термодинамическая химия паробразного состояния. Л., 1970, с. 207.

L. Svirko, A. Baev, V. Glybin

## THERMOCHEMICAL STUDY OF MANGANESE BORATES

### Summary

The thermodynamic properties of hydrates of manganese borates  $MnB_2O_4 \cdot 3H_2O$ ,  $MnB_6O_{11} \cdot 8H_2O$ ,  $MnB_6O_{10} \cdot 7H_2O$ ,  $MnB_5O_{10} \cdot 5H_2O$  have been determined.

Standard enthalpies of the formation of manganese borate hydrates have been determined by the calorimetric dissolution method. The dehydration process is studied by the tensimetric method. The thermodynamic characteristics of the dehydration process have been obtained. Standard enthalpies of the formation of anhydrous manganese borates have been calculated. Methods of chemical, indifferent component, X-ray phase analysis and IR-spectroscopy were used to identify borates.

А. Б. Здановский

## КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ БОРАТОВ В КИСЛОТАХ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
институт галургии

Ранние исследования автора [1] показали, что преобладающее большинство неорганических соединений ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и др.) растворяется диффузионно. При этом для незакрепленных, витающих кристаллов веществ, диффузионно растворяющихся в воде, было выведено уравнение:

$$K_v = \alpha \left( \frac{\Delta \rho \cdot D^2}{\mu} \right)^{\frac{1}{3}} = \alpha (D\mu)^{\frac{2}{3}} \frac{\Delta \rho}{\mu^{\frac{1}{3}}}, \quad (1)$$

где  $K_v$  — константа скорости растворения вещества при объемном выражении концентрации раствора-растворителя;

$D$  — коэффициент диффузии растворяемого вещества;

$\mu$  — вязкость раствора в пограничном (практически насыщенном) слое на поверхности растворяемого кристалла;

$\Delta \rho$  — разность плотностей кристалла и растворителя;

$\alpha$  — постоянная для всех диффузионно растворяющихся веществ.

При размерностях  $\text{г—см—с}$   $\alpha = 15 \pm 2$  [2, с. 75].

Автором совместно с В. В. Сердюк [2, с. 75] в 1971 г. установлено, что для насыщенных растворов растворяемого электролита (когда его активность  $a$  постоянна) в присутствии других электролитов соблюдается равенство электролитов.

$$D\mu = \text{const.} \quad (2)$$

Следовательно, для витающих кристаллов диффузионно-растворяющихся электролитов уравнение (1) упрощается:

$$K_v = \beta \Delta Q^{\frac{1}{3}} / \mu. \quad (3)$$

Наши исследования [3—6] показали, что при растворении борного ангидрида и некоторых борных минералов в растворах HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> на их поверхности образуется пленка борной кислоты, скорость растворения которой должна лимитировать процессы их растворения и разложения. Для проверки этого положения целесообразно прибегнуть к приведенной скорости растворения (разложения) v<sub>п</sub>:

$$v_{п} = vP / \Delta Q^{\frac{1}{3}}, \quad (4)$$

где v — обычная скорость растворения в г/см<sup>2</sup>·с;

P — весовая доля В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в минерале.

Следовательно, v<sub>п</sub> выражает скорость перехода В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> борных минералов в раствор при одинаковых гидродинамических условиях (при равных скоростях падения кристаллов).

Связь между v и K<sub>v</sub> выражается уравнением

$$v = \frac{dx}{Sdt} = K_v(c - c_x), \quad (5)$$

где x — количество растворенного вещества с поверхности S за время τ;

c — растворимость растворяемого вещества;

c<sub>x</sub> — его концентрация в растворе.

При растворении В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в чистых растворах кислот c<sub>x</sub> = 0 и поэтому v = K<sub>v</sub>c. Далее из уравнений (3) — (5) находим

$$\beta = K_v \mu / \Delta Q^{\frac{1}{3}} = v_{п} \mu / c$$

или

$$v_{п} = \beta c / \mu. \quad (6)$$

В таблице 1 представлены данные [6] по скорости растворения В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворах HCl (при размерностях г—см—с). Рассчитанные нами значения β для всей области рассмотренных концентраций HCl (m = 0,2—15) оказались весьма постоянными (β = 0,66 · 10<sup>-5</sup>). Следовательно, уменьшение значений v<sub>п</sub> В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

по мере увеличения содержания HCl в растворе полностью определяется изменением отношения растворимости  $H_3BO_3$  [7, с. 24] к динамической вязкости раствора HCl [8, с. 92].

Таблица 1

Данные по скорости растворения борного ангидрида ( $q_s=1,84$ ) в растворах HCl при 25° С

Раствор HCl		$10^4 \mu$ Па.с	г $B_2O_3$ /см <sup>3</sup> с	$\frac{c}{\mu}$	$10^5 v_{II}$	$10^5 \beta$ *
масс. %	г					
0,7	0,2	9,08	0,0300	33,0	21,2	0,64
1,8	0,5	9,24	0,0279	30,2	19,7	0,65
3,5	1,0	9,49	0,0252	26,5	17,4	0,66
5,1	1,5	9,73	0,0233	23,9	15,7	0,66
8,3	2,5	10,25	0,0195	19,0	12,5	0,66
15,4	5,0	11,58	0,0141	12,2	8,2	0,67
21,5	7,5	12,98	0,0122	9,40	6,2	0,66
26,6	10,0	14,6	0,0118	8,08	5,6	0,69
31,3	12,5	16,3	0,0124	7,61	5,1	0,67
35,4	15,0	18,2	0,0129	7,1	4,8	0,67
[6]	[6]	[8]	[7]		Среднее	0,66

В таблице 2 приводятся данные [4] по скорости растворения  $B_2O_3$  в растворах  $H_3PO_4$ . Вычисленные для них значения  $\beta$  колеблются в пределах 0,74—0,93, давая в среднем  $\beta=0,84 \cdot 10^{-5}$  вместо ранее установленного  $0,66 \cdot 10^{-5}$ . Такое расхождение в величинах  $\beta$  можно объяснить заниженными данными по растворимости  $H_3BO_3$  и несколько завышенными значениями  $v_{II}$  в растворах  $H_3BO_3$ .

По расчетам автора и В. М. Имамудиновой [3, 5] борная кислота растворяется явно диффузионно, так как для нее при 25° С  $\alpha=14$  (для всех диффузионно растворяющихся солей  $\alpha=15 \pm 2$ ).

На рисунках 1 и 2 приводятся данные трех авторов [6] по скорости растворения (разложения)  $v$  трех природных боратов и борного ангидрида в растворах HCl при  $Re < 400$  и температуре 25°.

На рисунке 1 обычная скорость  $v$  растворения (разложения) у калиборита и индерита намного выше, а у преображенскита ниже, чем у борной кислоты. Однако эти данные ничего не говорят о механизме разложения боратов. Поэтому мы должны обратиться к приведенной скорости  $v_{II}$  растворения боратов, которая на рисунке 2 у  $B_2O_3$ , калиборита и индерита имеет очень близкие значения при концентрациях 5—35% HCl. Отмеченное сходство кривых  $v_{II}$  для трех названных веществ объясняется образованием на их растворяемых поверхностях кристалликов борной

кислоты, скорость растворения которых в конечном итоге лимитирует скорость растворения  $B_2O_3$  и скорость разложения боратов при заданной концентрации кислоты.

Таблица 2

Данные по скорости растворения борного ангидрида ( $\rho_s = 1,84$ ) в растворах  $H_3PO_4$  при  $25^\circ C$

Конц. $H_3PO_4$		Q	$10^4 \mu$ Па·с	Растворимость $H_3BO_3$ (с)		$\frac{c}{\mu}$	$10^5 v$ г/см <sup>2</sup> ·с	$10^5 v_{II}$	$10^6 \beta$
масс. %	m			%	г $B_2O_3$ см <sup>3</sup>				
1	0,10	1,003	9,1	3	0,0301	33,1	23,0	24,4	0,74
5	0,52	1,024	10	2,7	0,0270	27,0	19,0	20,3	0,75
10	1,15	1,052	11,6	2,17	0,0237	20,4	16,0	17,3	0,85
20	2,55	1,112	15,7	1,57	0,0180	11,5	9,1	10,1	0,88
30	4,35	1,178	22,8	1,12	0,0134	5,88	4,5	5,2	0,88
40	6,80	1,251	33,6	0,75	0,0094	2,80	2,2	2,6	0,93
[3]		[3]	[3]	[9]			[3]	Среднее	0,84

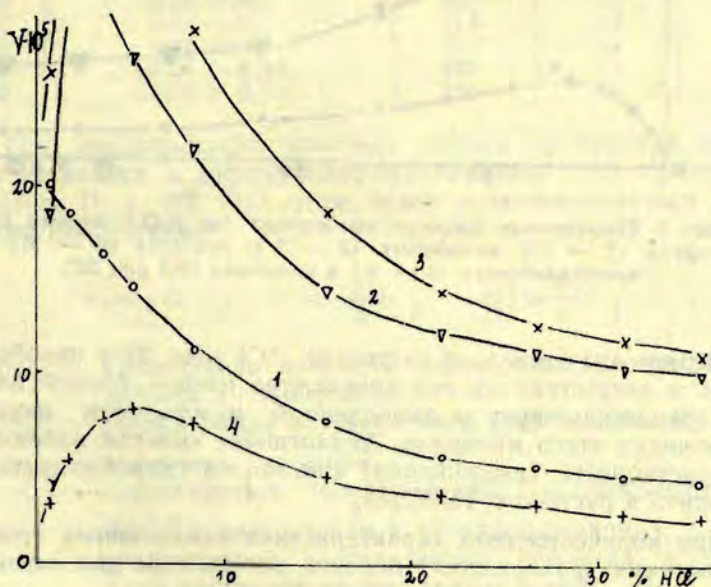


Рис. 1. Скорости растворения борного ангидрида (1), калиборита (2), индерита (3) и преобразженскита (4) в растворах  $HCl$  при  $25^\circ$ .



Аналогичные результаты отмечаются в работе [3] для  $v_{\text{п}}$  иннионита, колеманита и улексита в растворах  $\text{HCl} > 5\%$  при  $25^\circ \text{C}$ . Небольшие отклонения  $v_{\text{п}}$  названных минералов (более заметные для гидроборацита) от кривой  $v_{\text{п}}$   $\text{B}_2\text{O}_3$  связаны с влиянием на растворимость  $\text{H}_3\text{BO}_3$  других, кроме  $\text{HCl}$ , электролитов, образующихся при разложении боратов. Установлено [5], что толщина стабильных пленок  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , образующихся на поверхности растворяемых боратов, очень мала. Например, при растворении иннионита в 20% растворе  $\text{HCl}$  она отвечала  $1,4 \text{ мг/см}^2$ .

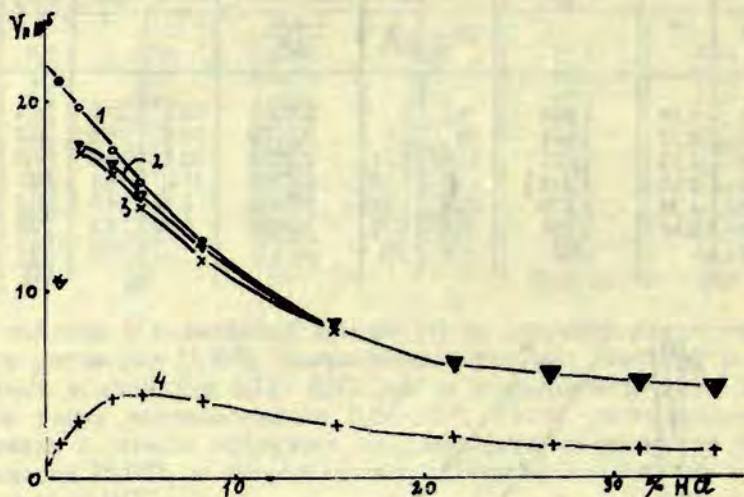


Рис. 2. Приведенные скорости растворения (по  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) борного ангидрида (1 —  $\circ$ ), калиборита (2 —  $\nabla$ ), индерита (3 —  $\times$ ) и преображенскита (4 —  $+$ ) в растворах  $\text{HCl}$  при  $25^\circ$ .

Низкие значения  $v_{\text{п}}$  в растворах  $\text{HCl}$  (рис. 2) у преображенскита и отсутствие на его кристаллах пленок борной кислоты явно свидетельствует о замедленном межфазовом механизме разложения этого минерала. Аналогичное явление наблюдалось при растворении (разложении) кристаллов гидроборацита и колеманита в растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [4].

При количественной характеристике замедленных процессов растворения (разложения) боратов рассмотрим два разных варианта. По первому из них

$$v_{\text{п}} = \delta[\text{H}^+]^n$$

или

$$\lg v_{\mu} = \text{const} + n \lg [H^+], \quad (7)$$

где  $[H^+]$  — концентрация ионов водорода;

$\mu$  — вязкость раствора;

$\delta$  — постоянная.

В таблице 3 представлены данные, характеризующие непригодность формулы (7) для выражения связи между  $v_{\mu}$  и  $[H^+]$ . В самом деле, при увеличении концентрации  $H_3PO_4$   $\lg v_{\mu}$  проходит через максимум около 20%  $H_3PO_4$ , а pH [10] и функция кислотности Гаммета [11, с. 80] непрерывно и сравнительно быстро уменьшаются.

Таблица 3

Данные по скорости разложения гидроборацита в растворах  $H_3PO_4$  при 25° С в зависимости от других параметров

Масс. % $H_3PO_4$	pH ( $H_0$ )	$10^4 \mu$ Па.с	$10^6 v$ г/см <sup>2</sup> .с	$\lg v_{\mu+9}$
5	0,98 (0,98)	10,0	11,3	2,05
10	0,67 (0,64)	11,6	12,4	2,16
20	0,21 (0,15)	15,7	11,4	2,25
30	-0,25 (-0,26)	22,8	7,3	2,22
40	-0,79 (-0,72)	33,6	4,8	2,21

При интерпретации опытных данных по второму варианту мы обратимся к диффузионно-кинетической теории растворения веществ [1, с. 32]. При этом будем руководствоваться следующими равенствами:

$$v_{\pi} = \gamma (c - c_{\gamma})^n = \frac{\beta}{\mu} (c_{\gamma} - c_x) = \frac{\beta}{\mu} c_{\gamma} \quad (8)$$

где  $v_{\pi}$  — приведенная скорость растворения минерала, выраженная в г  $B_2O_3$ /см<sup>2</sup>.с;

$c_{\gamma}$  — концентрация растворяемого вещества (по  $B_2O_3$ ) в пограничном растворе;

$c - c_{\gamma}$  — характеризует концентрацию недонасыщения (по  $B_2O_3$ ) с показателем  $n$  (порядок реакции);

$c_x$  — концентрация растворяемого вещества в растворе (для растворов чистых кислот  $c_x = 0$ );

$\gamma$  — коэффициент скорости межфазового процесса;

$\beta$  — коэффициент скорости диффузионного процесса;

Таблица 4

Исходные данные для определения  $\gamma$  и  $\mu$  в уравнении (8) при растворении гидрборацита ( $Q_s=2,17$ ) и колеманита ( $Q_s=2,42$ ) в растворах  $H_3PO_4$  при  $25^\circ C$

$H_3PO_4$ масс. %	$10^4 \mu$ Па.с	$10^2 c$ $B_2O_3$ , г/см <sup>3</sup>	$10^3 v_{II1}$ $B_2O_3$	$10^4 v_{II2}$ борат	$lg v_{II2+5}$	$10^2 c$ $\gamma$		$lg(c - c_{\gamma})+3$ $\gamma$		$10^5 \gamma$
						I	II	I	II	
<b>Гидрборацит</b>										
5	10,0	2,70	20,30	4,84	0,685	0,576	0,644	1,327	1,313	19,7
10	11,6	2,37	17,30	5,36	0,729	0,740	0,734	1,212	1,214	23,9
20	15,7	1,80	10,10	5,02	0,701	0,938	0,895	0,935	0,957	28,0
30	22,8	1,34	5,15	3,28	0,516	0,890	0,853	0,653	0,687	23,0
40	33,6	0,94	2,62	2,21	0,344	0,884	0,793	-0,252	0,167	27,1
									Среднее	24,3
<b>Колеманит</b>										
5	10,0	2,70	20,30	3,59	0,555	0,427	0,477	1,356	1,347	14,3
10	11,6	2,37	17,3	4,03	0,605	0,557	0,562	1,258	1,257	17,3
20	15,7	1,80	10,1	3,62	0,559	0,676	0,645	1,050	1,062	18,5
30	22,8	1,34	5,15	2,65	0,423	0,719	0,690	0,793	0,813	16,7
40	33,6	0,94	2,62	1,88	0,274	0,752	0,675	0,274	0,423	17,3
									Среднее	17,0

$\mu$  — вязкость раствора в пограничном слое.

В таблице 4 приведены данные, характеризующие связь между различными параметрами формулы (8). При этом  $c_\gamma$  определялось с помощью равенств

$$c_\gamma = v_n \mu / \beta \text{ (I) и } c_\gamma = c v_{n2} / v_{n1} \text{ (II).}$$

Значения  $\gamma$  и  $n$  в формуле (8) находятся из логарифмической зависимости

$$\lg v_n = \lg \gamma + n \lg (c - c_\gamma) \quad (9)$$

по данным для 10 и 40% растворов  $H_3PO_4$  таблицы 4. В итоге имеем для гидроборацита

$$v_n = 24 \cdot 10^{-5} (c - c_\gamma)^{0,363}; \quad (8a)$$

для колеманита

$$v_n = 17 \cdot 10^{-5} (c - c_\gamma)^{0,364}. \quad (8б)$$

Коэффициенты скорости межфазовых процессов  $\gamma$ , рассчитанные по средним значениям  $c_\gamma$  (I и II), в таблице 4 характеризуются удовлетворительным постоянством (в среднем  $24,3 \cdot 10^{-5}$  для гидроборацита и  $17,0 \cdot 10^{-5}$  для колеманита). Следовательно, уравнение (8), базирующееся на диффузионно-кинетической теории кинетики растворения (разложения) боратов, правильно отображает механизм рассматриваемых нами процессов.

## ВЫВОДЫ

1. Кинетика растворения витающих кристаллов борного ангидрида в растворах  $HCl$  и  $H_3PO_4$  при  $25^\circ C$  связана с образованием пленок борной кислоты, растворяющихся диффузионно.

2. Кинетика растворения калиборита, индерита, инионта, колеманита и улексита в растворах  $HCl > 5\%$ , а также инионта и улексита в растворах  $H_3PO_4 > 5\%$  при  $25^\circ C$  определяется скоростью растворения пленок борной кислоты, образующихся на их поверхности в процессе разложения боратов.

3. Кинетика растворения гидроборацита и колеманита в растворах  $H_3PO_4$  и преображенскита в растворах  $HCl$  (без образования пленок  $H_3BO_3$ ) лимитируется сравнительно малыми скоростями межфазовых процессов. Такие процессы количественно отображаются с помощью диффузионно-кинетической теории (см. уравнение 8).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Здановский А. Б. — Тр. ВНИИГ. Л., 1956, вып. 33. 220 с.
2. Здановский А. Б. Галургия, Л., 1972. 528 с.
3. Здановский А. Б., Имамутдинова В. М. — ЖФХ, 1963, т. 37, № 5, с. 1095—1099.
4. Здановский А. Б., Биктагирова Л. Г. — ЖПХ, 1967, т. 40, № 12, с. 2659—2663.
5. Здановский А. Б., Имамутдинова В. М. — Тр. ВНИИГ, 1967, вып. 52, с. 75—83.
6. Здановский А. Б., Зонов В. А., Сердюк В. В. — Рукопись деп. в ВИНТИН № 4827-72. Л., 1972. 8 с.
7. Справочник по растворимости солевых систем (сост. А. Б. Здановский и др.) / Под ред. А. Д. Пельша. Т. 1, кн. 1. Л., 1973. 568 с.
8. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. Т. 10, Л., 1933. 414 с.
9. Levi M., Gilbert L. F. — J. Chem. Soc., 1927, sept., p. 2117—2124.
10. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л., 1972. 311 с.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика, пер. с англ. М., 1976. 541 с.

A. Zdanovsky

### THE KINETICS OF BORATE DISSOLUTION IN ACIDS

#### Summary

Dissolution kinetics of non-fixed crystals of boron oxide in HCl and  $H_3PO_4$  solutions at 25° is associated with the formation of boric acid films which dissolve by diffusion.

Dissolution kinetics of kaliborite, inderite, inyoite and ulexite in solutions containing HCl > 5%, as well as inyoite and ulexite in solutions containing  $H_3PO_4$  > 5% at 25°C, is determined by the dissolution rate of boric acid films which are formed on the surface during the break down of borates.

Dissolution kinetics of hydroboracite and colemanite in  $H_3PO_4$  solution, and preobratschenskite in HCl solutions is limited by comparatively low rates of interphase processes. Such processes can be expressed in terms of diffusion-kinetic theory.

УДК 661.842.612

Ю. С. Плышевский, К. В. Ткачев

## ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРАТОВ

Уральский научно-исследовательский химический институт

Промышленные методы получения гидратированных боратов металлов в литературе освещены слабо, тогда как лабораторные синтезы широко представлены в ряде известных зарубежных и отечественных монографий, а также периодической литературе. Между тем производственные условия диктуют особые требования как к выбору режима синтеза, так и к охране природы. Иногда решающее значение оказывают экономические факторы, которые в лабораторных работах, естественно, не играют существенной роли. Коротко основные требования к разрабатываемым для промышленности методам сводятся к следующему:

1. Методы должны быть технологичны, т. е. просты в аппаратном оформлении.
2. Нереализуемые отходы производства недопустимы.
3. Используемые для синтеза исходные продукты должны быть доступны и производиться в промышленном масштабе.
4. Полученные гидратированные бораты по своим товарным качествам должны превосходить механическую смесь использованных для синтеза продуктов.
5. Цена товарных боратов не должна существенно превышать суммарную стоимость исходных реагентов.
6. Методы производства должны обеспечить безопасное ведение процесса, замкнутый цикл производства по воде и охране окружающей среды от загрязнений.

Реализация всех этих, зачастую противоречивых, требований чрезвычайно затруднительна. В самом деле, если использовать для синтеза товарные борные продукты, например, борную кислоту, то можно, как это будет показано ниже, легко создать технологическую схему, отвечающую перечисленным требованиям, однако стоимость полученных продуктов будет значительно выше суммарной стоимости исходных реагентов и потребителю будет более выгодно использовать эти реагенты нежели

синтезированный борат. Совершенно необходимо в этом случае, чтобы новый продукт обладал такими товарными свойствами, которые позволили бы потребителю получить в своей сфере эффект от использования бората, значительно перекрывающий разницу в цене между боратом металла и стоимостью применяющихся реагентов. Таким эффектом может быть меньшая летучесть борного ангидрида синтезированного бората по сравнению с исходной борной кислотой, используемой у потребителя, упрощение его технологии, повышение качества продукции и т. д. Другим крайним случаем является использование для синтеза боратов природных или искусственных водных минерализованных борсодержащих растворов. Синтез здесь усложняется необходимостью дополнительной очистки продукта, а также решением вопроса реализации или обезвреживания вторичных сточных вод. Рациональным путем разработки любой промышленной схемы получения боратов является учет всех вышеперечисленных факторов и прежде всего выбор надлежащего борсодержащего сырья для синтеза или разработка метода его получения. В качестве примера различного подхода к решению этого вопроса рассмотрим промышленный способ получения техниче-

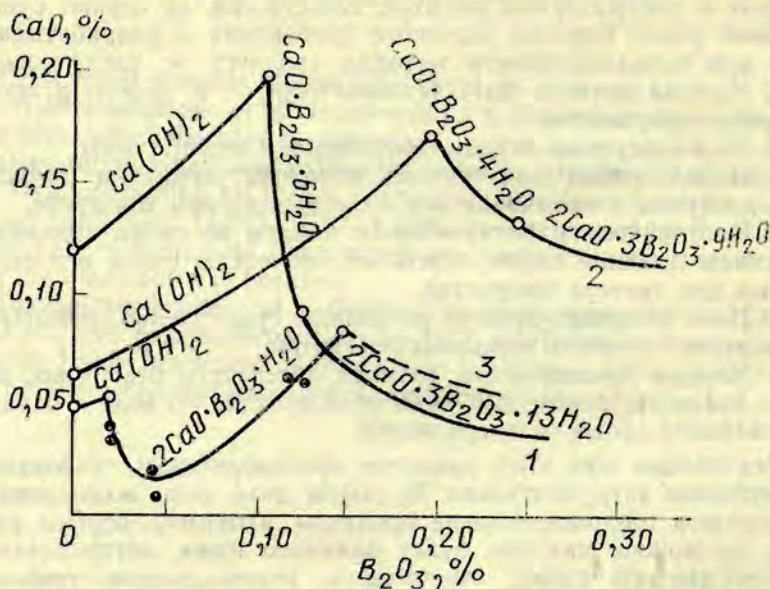


Рис. 1. Изотермы растворимости в системе CaO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O (щелочная область): 1 — 25; 2 — 80; 3 — 95°С.

(Эвтонические точки на кривой 3 в тексте условно обозначаются А и В).

ского бората кальция, полупромышленный метод производства пентабората калия, бората свинца и синтеза боратов в «сгущенном» слое, разработанные в УНИХИме.



Рис. 2. Кристаллы  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , полученные при  $30^\circ\text{C}$ . Увеличение  $\times 54$ .

#### МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО БОРАТА КАЛЬЦИЯ

Для производства бората кальция используются водные растворы, получаемые специально путем разложения природного борсодержащего сырья углекислотой [1—3]. Поскольку углекислота действует избирательно только на бораты, содержащиеся в исходном сырье, полученные водные растворы практически не содержат примесей, мешающих последующему осаждению бората кальция, и после выделения бора могут быть использованы в замкнутом цикле вскрытия сырья. Растворы после углекислотного разложения содержат (в % —  $1,0$ — $1,6$   $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $0,01$ — $0,1$   $\text{CaO}$ ). Их можно использовать для осаждения боратов кальция различного состава. Такая возможность следует из изотерм растворимости в системе  $\text{CaO}$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ , представленной по данным [4, 5] при  $80^\circ\text{C}$  и  $95^\circ\text{C}$ , а также [6] при  $25^\circ$  на рис. 1. Наиболее просто получается борат состава 1:1:6, он обладает невысокой растворимостью и кристаллизуется в виде сравнительно крупных кристаллов (см. рис. 2). Борат 1:1:4 образует



более мелкие кристаллы, см. рис. 3, и для его образования требуется повышенная температура. Размеры кристаллов убывают по мере роста температуры синтеза, и борат состава 2:1:1, обладающий наименьшей растворимостью и наименьшим содержанием  $B_2O_3$  мелкодисперсен.

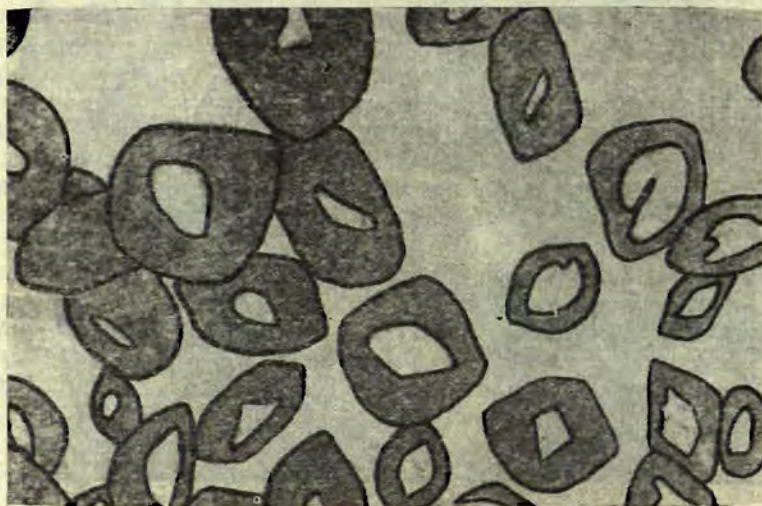


Рис. 3. Кристаллы  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ , полученные при  $40^\circ C$ . Увеличение  $\times 54$ .

Для осаждения бората кальция из растворов в промышленных методах пригодно только известковое молоко, так как использование других кальциевых солей приведет к появлению нереализуемых или труднореализуемых отходов производства. Однако известковое молоко содержит, как правило, примеси, состоящие из «недопала» —  $CaCO_3$ , «перепала» — пережженного оксида кальция, золы топлива. При осаждении бората кальция все эти примеси могут перейти в продукт. Во избежание этого процесс осаждения проводится при условиях, обеспечивающих образование бората состава 1:1:6. Этот борат путем классификации легко отделяется от аморфных примесей, содержащихся в известковом молоке. Условия осаждения бората следующие: температура — не выше  $30^\circ$ ,  $pH = 11,4 \pm 0,2$ , продолжительность — 30–60 мин. Процесс проводится в автоматическом режиме: к непрерывно подаваемому раствору, содержащему борную кислоту, добавляется известковое молоко, количе-

ство которого регулируется величиной рН на выходе из реактора осаждения [7].

Схематически реактор непрерывного осаждения показан на рис. 4. Он представляет собою бак с мешалкой, снабженный в верхней части разделительной камерой, имеющей два ряда решетчатых успокоителей. Назначение камеры — разделение потоков кристаллического бората кальция и аморфной части осадка [8].

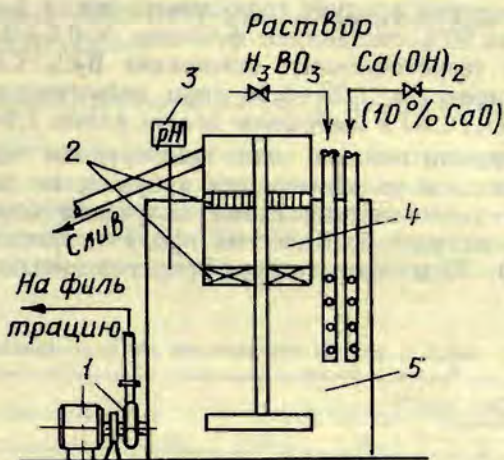


Рис. 4. Реактор осаждения кристаллического бората кальция:

1 — центробежный насос; 2 — успокоители; 3 — датчик рН-метра; 4 — разделительная зона; 5 — зона кристаллизации.

Работает реактор следующим образом. В зону мешалки непрерывно подаются реагенты, которые после интенсивного перемешивания восходящим потоком направляются в разделительную зону. Пройдя нижний успокоитель, поток меняет характер своего движения с турбулентного на ламинарный и встречается с большим количеством медленно осаждающихся кристаллов бората кальция. Происходит интенсивная кристаллизация. Линейные скорости потока рассчитаны так, что в разделительной зоне происходит практически полное отделение аморфной, обладающей весьма низкими скоростями отстаивания, части от кристаллического осадка. Кристаллы бората кальция размером более 0,05 мм задерживаются в зоне кристаллизации, где происходит их укрупнение и общее выравнивание гранулометрического состава продукта. Крупные кристаллы собираются в донной части

аппарата, откуда насосом суспензия перекачивается на фильтрацию. Аморфная часть удаляется с перетоком. В ней содержится около 10%  $B_2O_3$  от введенного с раствором — остальные 90% переходят в кристаллы. Аморфный осадок содержит все примеси, перешедшие из известкового молока. Он может возвращаться на стадию углекислотного разложения или использоваться в качестве полупродукта для получения других соединений бора.

Кристаллический продукт гранулометрически довольно однороден — около 90% составляют фракции —  $0,5 \pm 0,1$  мм, состав его близок к теоретическому: отношение  $B_2O_3 : CaO$  по массе находится в пределах 1,22—1,24 (при теоретическом — 1,24), отношение  $B_2O_3 : CaO$  в аморфном осадке равно 1,0—1,14.

После сгущения осадков они фильтруются на ленточном фильтре, сушатся и упаковываются в бумажные мешки. Принципиальная технологическая схема получения бората кальция представлена на рис. 5. Качество продукта регламентируется ОСТ 6—08—9—79 и соответствует представленным в таблице 1 требованиям.

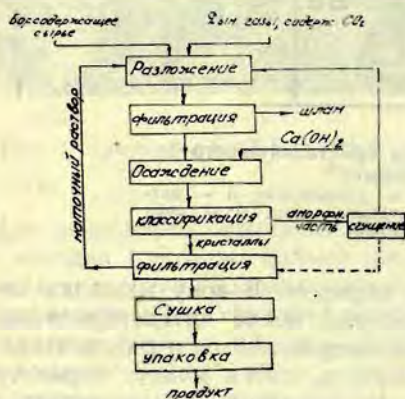
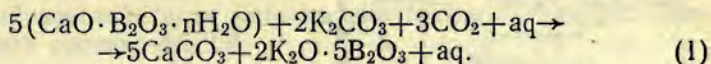


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения бората кальция из природного боросодержащего сырья.

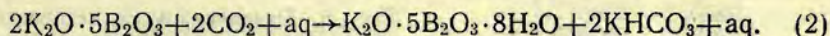
При одинаковых масштабах производства себестоимость единицы  $B_2O_3$  в борате кальция оказывается ниже, чем в борной кислоте. Это обстоятельство позволяет успешно заменять последнюю при синтезе ряда других боросодержащих продуктов, например буры [9], пербората натрия [10, 11], пентабората калия и др. [12, 20]. Рассмотрим в качестве примера использование бората кальция для получения пентабората калия.

Согласно [13, 14] процесс разложения бората кальция целе-

сообразно осуществлять в две стадии. На первой суспензию бора кальция обрабатывают техническим поташом и дымовыми газами, содержащими углекислоту, с получением хорошо растворимого метастабильного бора калия состава 2:5 по реакции:



После отделения карбоната кальция полученный раствор подвергают карбонизации:



Выпавшие кристаллы пентабората калия отделяют на центрифуге и сушат, а раствор бикарбоната калия используют для приготовления суспензии бора кальция.

В соответствии с ТУ 08—54—76 технический продукт должен соответствовать нормам, указанным в таблице 2.

Таблица 1

Основные показатели качества технического бора кальция

Наименование показателей	Норма для марок	
	А	Б
1. Внешний вид	Порошок белого цвета	Порошок белого цвета с сероватым оттенком
2. Массовая доля борного ангидрида, % не менее	44,25	43,0
3. Массовое отношение борного ангидрида к окиси кальция $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , не менее	1,22	1,18
4. Массовая доля окиси алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3$ , % не более	0,08	Не нормир.
5. Массовая доля окиси железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), % не более	0,05	0,1
6. Массовая доля двуокиси кремния $(\text{SiO}_2)_2$ , % не более	0,4	0,6
7. Насыпной вес, $\text{г/см}^3$ , не менее	0,5	0,45
8. Остаток на сите № 1,25 по ГОСТ 3584—73, %	Отсутств.	Не нормир.

А — для специальных целей и поставок на экспорт; Б — технический борат кальция.

Принципиальная технологическая схема получения пентабората калия представлена на рис. 6. В качестве второго товарного продукта в процессе получается товарный мел. По своим каче-

ствам он примерно соответствует осажденному мелу, специально получаемому в химической промышленности и находит широкое применение в народном хозяйстве.

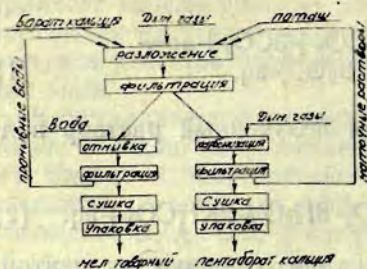


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения пентабората калия и мела.

В качестве примера получения бората тяжелых металлов рассмотрим производство бората свинца.

Промышленный метод синтеза продукта основан на реакции взаимодействия свинцового глета с высококонцентрированным водным раствором борной кислоты при температуре, близкой к кипению [15, 16]. При интенсивном перемешивании и при концентрации  $B_2O_3$  в растворе не ниже 10% реакция завершается за 60—120 мин и может быть описана уравнением:

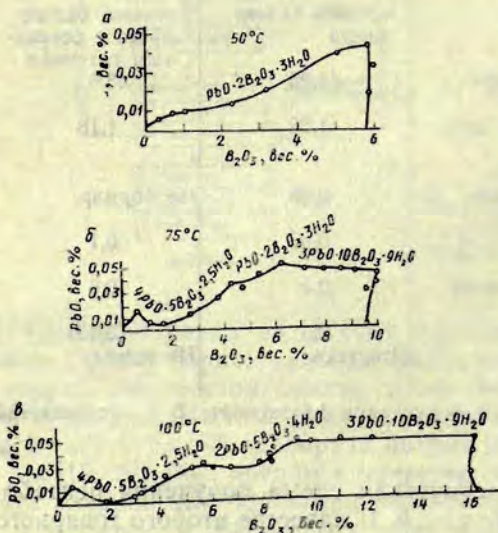
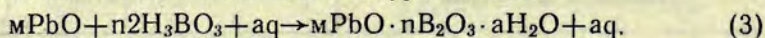


Рис. 7. Изотермы растворимости в системе  $PbO-B_2O_3-H_2O$ .

На рис. 7. представлены изотермы растворимости в системе  $PbO-V_2O_5-H_2O$  при 50, 75, 100°С [17]. Видно, что наименьшей растворимостью обладает борат состава 4:5:2,5, а наибольшей — 3:10:9 (по уточненным данным 1:3:3). По этой причине, а также вследствие технологических (лучшая фильтруемость), кинетических соображений была установлена целесообразность получения бората состава 4:5:2,5.

Таблица 2

Основные показатели качества пентабората калия технического

Наименование показателей	Норма
1. Внешний вид	Кристаллический порошок белого цвета
2. Массовая доля $V_2O_5$ , % не менее	58,5
3. Массовая доля $K_2O$ , % не менее	16,5
4. Массовая доля избыточного $K_2O$ , % не менее	0,7
не более	1,7
5. Массовая доля железа Fe, %, не более	0,01
6. Массовая доля нерастворимого в воде остатка %, не более	0,1
7. Массовая доля сульфатов — $SO_4$ , %, не более	0,05
8. Массовая доля остатка на ситах, %, 1,25 мм	Отсутствие
0,16 мм	

Принципиальная схема его получения представлена на рис. 8.

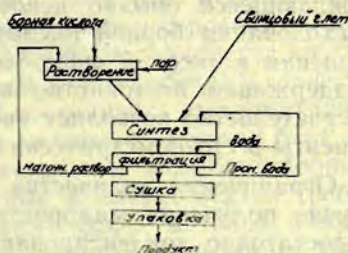


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема получения бората свинца.

Она отличается крайней простотой и отсутствием отходов производства. При ее реализации на предприятиях, производящих борную кислоту, в качестве сырья возможно использование производственных растворов борной кислоты, что благоприятно сказыв-

вается на технико-экономических показателях процесса получения бората свинца. В таблице 3 представлены основные требования к качеству продукта в соответствии с ТУ 08—377—77.

В заключение рассмотрим наиболее простой и универсальный способ получения боратов, так называемый способ «сгущенного слоя». Сущность его заключается в проведении процесса синтеза в ограниченном количестве воды при комнатной температуре. Одним обязательным компонентом синтеза при этом является борная кислота, другим (или другими в случае получения смешанных боратов) реагентом — оксид, или карбонат металла, или в некоторых случаях борат металла, обладающего основными свойствами [18].

Таблица 3

**Основные требования к качеству бората свинца**

Наименование показателей	Норма
1. Внешний вид	Порошок белого цвета
2. Массовая доля борного ангидрида, %, не менее	27,3
3. Массовое отношение борного ангидрида к оксиду свинца в пределах	0,39—0,40
4. Массовая доля оксида железа, $Fe_2O_3$ , %, не более	0,05
5. Массовая доля металлического свинца, %, не более	0,07

При смешении реагентов в условиях, обеспечивающих их хороший контакт, происходит быстрое взаимодействие, сопровождающееся обычно некоторым выделением тепла. По мере расходования борной кислоты последняя, находясь из-за пересыщения в твердой фазе, растворяется постепенно, сохраняя и поддерживая постоянно величины рН в зоне реакции. Это обстоятельство позволяет вводить в реактор-смеситель все компоненты в стехиометрических количествах.

Ограничения количества жидкой фазы позволяют также в случае получения малорастворимых боратов синтезировать их в достаточно конденсированном виде, не требующем фильтрации, а при получении растворимых боратов типа боратов щелочных металлов получать их в виде суспензии, не требующей специальной операции кристаллизации.

Ниже на рис. 9 представлена принципиальная технологическая схема получения боратов металлов в «сгущенном слое».

Пунктиром на схеме обозначена стадия фильтрации, требующая только при получении хорошо растворимых боратов.

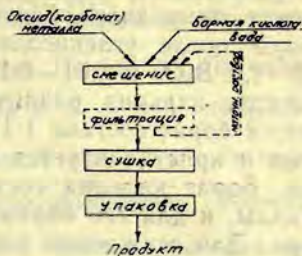


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема получения боратов металлов методом «сгущенного слоя».

Методом «сгущенного слоя» на опытном заводе УНИХИМА получены опытнопромышленные партии буры, пентабората калия, гексаборатов кальция, магния, стронция, дибората и гексабората стронция и дицинкгексабората [19].

Достоинства метода «сгущенного слоя» очевидны: крайняя простота технологического и аппаратурного оформления, отсутствие отходов производства, минимум энергозатрат (процесс осуществляется без нагрева компонентов) и малая продолжительность синтеза. К его недостаткам следует отнести прямую зависимость качества продукционного бората от качества исходного сырья и невозможность получения этим способом крупнокристаллического продукта.

Все представленные примеры иллюстрируют основные направления развития технологии получения боратов металлов в промышленных условиях. Естественно, что все многообразие способов их производства нельзя рассмотреть в короткой статье. В частности, нами не затрагиваются методы производства других продуктов, где бораты получают в качестве побочных веществ, а также полупродуктов, не имеющих постоянного стехиометрического состава. К их числу относятся методы осаждения бора из природных рассолов и др., методы экстракции и сорбции борных соединений. Однако сформулированные в начале статьи требования справедливы для всех технологических методов и приемов, которые претендуют на промышленную реализацию. Временное исключение из этого правила могут представлять лишь способы обезвреживания борсодержащих промстоков, так как экологические факторы здесь могут преобладать над экономическими, однако в этом случае речь не идет о получении товарных боратов.



## ВЫВОДЫ

Производство бората кальция осуществляется путем разложения природного борсодержащего сырья углекислотой. Растворы после углекислотного разложения содержат (в % — 1,0—1,6  $B_2O_3$  и 0,01—0,1 CaO). Их используют для осаждения боратов кальция различного состава. Наиболее просто получается борат состава 1:1:6. Он обладает невысокой растворимостью и кристаллизуется в виде сравнительно крупных кристаллов. Борат кальция состава 1:1:4 образует более мелкие кристаллы, и для его образования требуется повышенная температура. Для осаждения боратов кальция из растворов в промышленных методах пригодны только известковое молоко. Условия осаждения бората следующие: температура — не выше 30°, рН —  $11,4 \pm 0,2$ , продолжительность 30—60 мин. Процесс проводится в автоматическом режиме.

Борат кальция применяется для получения других боратов, например пентабората калия.

Получаются также бораты тяжелых металлов. Промышленный метод синтеза продукта основан на реакции взаимодействия свинцового глета с высококонцентрированным водным раствором борной кислоты при температуре, близкой к кипению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авт. свид. СССР № 167838, 1962. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1965, № 3, с. 19.
2. Плышевский Ю. С., Ткачев К. В., Смирнова Г. М. — Труды УНИХИМа, Л., 1959, вып. 8, с. 73—90.
3. Позин М. Е. — В кн.: Технология минеральных солей. Ч. 1, Л., 1974, с. 337.
4. Никольский Б. А., Плышевский Ю. С. — В кн.: Технология соединений бора. Л., 1974, с. 84—88.
5. Никольский Б. А., Плышевский Ю. С. ЖХП, т. 20, вып. 8, 1975, с. 2231—2233.
6. Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. М.—Л., 1947, с. 731.
7. Каверзин Е. К., Футорянский А. Я., Плышевский Ю. С., Ткачев К. В., Степаненко Г. А. — В кн.: Технология соединений бора. Л., Химия, 1974, с. 77—84.
8. Плышевский Ю. С., Каверзин Е. К., Ткачев К. В., Футорянский А. Я., Завацкий В. И., Лазарев А. Н. — Труды УНИХИМа, вып. 40, Свердловск, 1976, с. 44—47.
9. Ткачев К. В., Плышевский Ю. С., Кожевников А. О. — ЖХП, 1973, № 8, с. 600—602.
10. Плышевский Ю. С., Ткачев К. В., Футорянский А. Я. и др. — ЖХП, 1974, № 10, с. 41—44.
11. Смирнова Г. М., Плышевский Ю. С., Ткачев К. В., Рассохина В. Н. — В кн.: Технология соединений бора. Л., 1974, с. 70—76.

12. Плышевский Ю. С., Ткачев К. В., Стрженева И. И. — В кн.: Технология соединений бора. Л., 1974, с. 88—92.
13. Петров Б. А. — В кн.: Технология соединений бора. Л., 1974, с. 92—98.
14. Авт. свид. СССР № 197534, 1967. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1967, № 13.
15. Авт. свид. СССР № 166004, 1964. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1964, № 21.
16. Плышевский Ю. С., Смирнова Г. М., Ткачев К. В. — В кн.: Неорганические материалы. 1965, т. 1, вып. 11, с. 1933.
17. Смирнова Г. М., Здановский А. Б., Житкова Т. Н. — В кн.: Технология соединений бора. Л., 1974, с. 98—104.
18. Авт. свид. СССР № 471302, 1975. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1975, № 19.
19. Плышевский Ю. С., Ткачев К. В. — В кн.: Химия и технология минеральных солей. Свердловск, 1980, с. 24—32.
20. Плышевский Ю. С., Габова Е. Л. и др. — В кн.: Бораты и боратные системы. Рига, 1978, с. 128—131.

J. Pliševskis, K. Tkačovs

## THE PRODUCTION OF SYNTHETIC BORATES

### Summary

The production of calcium borate is performed by breaking down boron containing raw materials by carbonic acid. After breaking down the solutions contain from 1.0 to 1.6 per cent of  $B_2O_3$  and from 0.01 to 0.1 per cent of CaO. They are used for depositing calcium borates of different composition. The borate of the composition 1 : 1 : 6 is the simplest to obtain. It has a low solubility and crystallizes in the form of rather big crystals. Calcium borate of the composition 1 : 1 : 4 forms smaller crystals at a higher temperature. Lime milk is suitable for commercial deposition of calcium borates from solutions. The conditions for borate depositing are as follows: the temperature should not exceed  $30^\circ C$ , pH should be adjusted to  $11.4 \pm 0.2$ , depositing should last from 30—60 minutes. The procedure is performed automatically.

Calcium borate is used for obtaining other borates, e. g. potassium pentaborate.

Borates of heavy metals are also obtained. The commercial method of the synthesis of lead borate is based on the interaction between litharge and a highly concentrated aqueous solution of boric acid at about boiling temperature.

## CONTENTS

<i>Gode H. A. Kešāns</i> — the founder of Riga school of borate chemistry . . . . .	6
<i>Schwartz E.</i> Research into boron chemistry at the Institute of inorganic chemistry, Academy of Sciences Latv. SSR . . . . .	25
<i>Gode H.</i> Twenty years of research into borate chemistry . . . . .	44
<i>Majore I.</i> The use of non-crystalline magnesium borate in the synthesis of crystalline magnesium borates . . . . .	71
<i>Alksnis A.</i> The transition reaction of calcium diborate dihydrate into tetrahydrate . . . . .	77
<i>Naglis V.</i> Potassium — calcium octaborate with traces of cadmium . . . . .	83
<i>Skuja B.</i> The synthesis of rubidium and calcium octaborate from non-crystalline calcium borate . . . . .	86
<i>Kondratjeva V.</i> The study of aqueous calcium borates . . . . .	93
<i>Kurkutova E., Gode H.</i> Structural studies of some borates . . . . .	100
<i>Kļaviņa L., Berķis M.</i> Strontium hexaborate $SrB_6$ . . . . .	106
<i>Svirksis J.</i> Barium and ammonium octaborate . . . . .	113
<i>Gode P.</i> The use of microcalculator БЗ-21 in the calculations of borate syntheses . . . . .	118
<i>Svirko L., Baev A., Glybin V.</i> Thermochemical study of manganese borates . . . . .	123
<i>Zdanovsky A.</i> The kinetics of borate dissolution in acids . . . . .	132
<i>Pliševiskis Y., Tkačovs K.</i> The production of synthetic borates . . . . .	141

УДК 546.273:92(474.3)

**А. Д. Кешан — основоположник Рижской школы химии боратов.** Годе Г. К. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 6.

Статья представляет собой обзор жизни и научной деятельности профессора химического факультета Латвийского государственного университета Августа Давидовича Кешана. Изложены важнейшие направления его научных исследований, уделяя особое внимание исследованиям в области химии боратов. Ил. 8, библиогр. 30 назв.

УДК 546.273

**Работы в области химии бора в Институте неорганической химии АН ЛатвССР.** Шварц Е. М. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 25.

Дан обзор работ Института неорганической химии в области химии бора. Рассматриваются работы по термическому анализу боратов и комплексных соединений бора с органическими лигандами. Описываются исследования по экстракции бора из водных растворов. Табл. 1, ил. 3, библиогр. 56 назв.

УДК 546.273

**Двадцать лет работы в области химии боратов.** Годе Г. К. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 44.

Обобщены исследования 20-летнего периода в области химии боратов на химическом факультете Латвийского государственного университета им. П. Стучки. Большая часть работ посвящена исследованию боратов щелочноземельных металлов и их практическому применению. Ил. 8, библиогр. 135 назв.

УДК 546.46.273

**Применение некристаллического бората магния для синтеза кристаллических боратов магния.** Майоре И. В. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 71.

Описаны результаты исследований получения кристаллических боратов магния из некристаллического бората магния. Экспериментально доказано, что некристаллический борат магния является общим исходным веществом для синтеза нескольких кристаллических боратов магния, что свидетельствует об их общем происхождении. Табл. 2, ил. 1, библиогр. 4 назв.

УДК 546.35.273

**Реакция перехода дигидрата дибората кальция в тетрагидрат.** Алкснис А. Я. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 77.

Исследуется превращение дигидрата дибората кальция в тетрагидрат в растворе бората натрия. Табл. 4, ил. 1, библиогр. 7 назв.

УДК 546.237.35

**Октаборат калия и кальция с содержанием кадмия.** Наглис В. Я. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 83.

В присутствии ионов тяжелых металлов происходит частичное изоморфное замещение кальция в октаборате калия и кальция на другие ионы с двумя положительными зарядами. В качестве примеси использован кадмий. Табл. 1, библиогр. 5 назв.

УДК 546.273.41+546.273.35

**Синтез октабората рубидия и кальция из некристаллического бората кальция.** Скуя Б. Ф. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 86.

Описан синтез октабората рубидия и кальция в растворе бората рубидия из некристаллического бората кальция. По строению аниона данный борат является дитетраборатом рубидия и кальция. Табл. 3, ил. 2, библиогр. 5 назв.

УДК 549.732.1

**Исследование водных боратов кальция.** Кондратьева В. В. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 93.

Термографическим и ИК-спектроскопическим анализами изучено поведение при нагревании в воздушной среде трех природных боратов кальция с кольцевыми полианионами и джигорита со сложным борокислородным радикалом. В условиях эксперимента установлены температурные пределы устойчивости исследованных минералов, структурные изменения в них и фазовый состав продуктов термического разложения. Ил. 1, библиогр. 11 назв.

УДК 548.273

**Исследование структуры некоторых боратов.** Куркутова Е. Н., Годе Г. К. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 100.

Определены структуры для двух комплексных боратов. Октаборат рубидия—стронция  $Rb_2O \cdot SrO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$  кристаллизуется в ромбической сингонии. Гидрат марганцевого бората—фосфата также кристаллизуется в ромбической сингонии. Ил. 2, библиогр. 9 назв.

УДК 546.42'273

**Гексаборат стронция Sr 135.** Клявня Л. А., Беркис М. К. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 105.

Описан синтез гексабората стронция в растворах боратов аммония по обменной реакции. При сопоставлении межплоскостных расстояний установлена идентичность синтезированного продукта с ранее полученным по реакции нейтрализации. Табл. 3, ил. 3, библиогр. 4 назв.

УДК 546.431'273

**Исследование бората бария и аммония.** Швиркст Я. Я. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 113.

По реакции обмена между тетраборатом аммония и хлоридом бария при 5° синтезирован новый борат бария и аммония  $2(NH_4)_2O \cdot 3BaO \cdot 10B_2O_3 \cdot 32H_2O$ . Снят инфракрасный абсорбционный спектр, термограмма. Определена плотность и часть поля кристаллизации. Табл. 1, ил. 1, библиогр. 5 назв.

УДК 546.273+681.3:546.273

**Применение микрокалькулятора БЗ-21 при расчетах синтезов боратов.** Годе П. Х. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 118.

В статье на примере синтеза октабората калия и кальция из гексагидрата дибората кальция в растворах боратов калия показано, как при помощи простой программы можно использовать микрокалькулятор БЗ-21 для решения вопросов при синтезах боратов. Ил. 1, библиогр. 1 назв.

УДК 546.273:536.664

**Термохимическое исследование боратов марганца.** Свирко Л. К., Баев А. К., Глыбин В. П. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 123.

Проведено calorиметрическое определение стандартных энтальпий образования кристаллогидратов боратов марганца  $MnB_2O_4 \cdot 3H_2O$ ,  $Mn_2B_6O_{11} \cdot 8H_2O$ ,  $MnB_6O_{10} \cdot 7H_2O$ ,  $MnB_6O_{10} \cdot 5H_2O$ . Методом тензиметрии с использованием стеклянного мембранного нуль-манометра изучены процессы дегидратации боратов. Совокупность полученных данных позволила рассчитать стандартные энтальпии образования безводных боратов марганца. Табл. 2, библиогр. 10 назв.

УДК 532.73:549.73:547,292

**Кинетика растворения боратов в кислотах.** Здановский А. Б. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 132.

Исследована кинетика растворения витающих кристаллов борного ангидрида в растворах кислот. Кинетика растворения калиборита, индерита, иннонта, колеманита и улесита определяется скоростью растворения пленок борной кислоты, образующихся на их поверхности в процессе разложения боратов. Кинетика растворения гидроборачита, колеманита и преобразенскита лимитируется сравнительно малыми скоростями межфазовых процессов. Табл. 4, ил. 2, библиогр. 11 назв.

УДК 691.842.612

**Производство синтетических боратов.** Плышевский Ю. С., Ткачев К. В. — Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 141.

Освещены промышленные методы получения гидратированных боратов металлов. Производство бората кальция осуществляется путем разложения природного борсодержащего сырья углекислотой. Промышленный синтез бората свинца основан на реакции взаимодействия свинцового глета с высококонцентрированным водным раствором борной кислоты при температуре, близкой к кипению. Табл. 3, ил. 9, библиогр. 20 назв.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРАТОВ

Редакторы: Г. Года, Н. Сарамонова  
Технический редактор В. Кникст  
Корректор Д. Сприце  
Обложку рисовала И. Малдупе

Сдано в набор 18.06.81. Подписано к печати 27.10.81. Литературная гарнитура. Высокая печать. Бумага типогр. № 1. Формат 60×84/16. 10 физ. печ. л., 9,3 усл.-печ. л., 7,5 уч.-изд. л. Заказ 5404. Тираж 600 экз. ЯТ 17207. Цена 75 к.

Издатель: Латвийский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. П. Стучки, 226098, г. Рига, бульвар Райниса, 19.

Отпечатано в Валмиерской типографии «Лиесма» Государственного комитета Латвийской ССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 228600, г. Валмиера, ул. А. Упиша, 7.