

Latvijas Universitāte

Ķīmijas fakultāte

Jānis Švirksts

Kristālisko bārija borātu sintēzes apstākļi ūdens
šķīdumos, to sastāvs un īpašības

Disertācija
ķīmijas doktora grāda iegūšanai
neorganiskajā ķīmijā

Zinātniskais vadītājs:

Dr. habil. ķīm., prof.

Haralds Gode

Rīga 1995

Nosacītie apzīmējumi un saīsinājumi

- A - kristalizācijas taisņu krustpunkts
- A_x, A_y - Punkta A koordinātes
- a, b, c, d - koeficienti borāta formulā un apmaiņas reakcijā
- B - B_2O_3 saturs sākuma šķīdumā
- B' - B_2O_3 saturs šķidrās fāzes beigu sastāvā
- M_2O - sārmu metāla oksīda formula
- MeO - sārmzemju metāla oksīda formula
- M - M_2O saturs sākuma šķīdumā
- M' - M_2O saturs šķidrās fāzes beigu sastāvā
- e, f, g - koeficienti pārvēršanas reakcijā
- F - sintezējamā borāta formulmasa apmaiņas reakcijā
- F_1 - sākuma borāta formulmasa pārvēršanas reakcijā
- F_2 - sintezējamā borāta formulmasa pārvēršanas reakcijā
- x_0 - kristalizācijas taisnes krustpunkta ar x asi koordināte
- y_0 - kristalizācijas taisnes krustpunkta ar y asi koordināte
- Q - B_2O_3 molārā attiecība pret borāta bāzisko daļu
- $B_{(\Delta)}$ - bora atoms ar koordinācijas skaitli 3
- $B_{(T)}$ - bora atoms ar koordinācijas skaitli 4
- M_{Me_2O} - Me_2O molmasa
- $M_{B_2O_3}$ - B_2O_3 molmasa
- C - $BaCl_2$ saturs sākuma sastāvā
- ISS - infrasarkanie absorbcijas spektri
- k. sk. - koordinācijas skaitlis
- sāk. - sākums, sākuma
- b. šķ. f. - beigu sastāva šķidrā fāze
- eksp. - eksperimentāli
- teor. - teorētiski

SATURS

Ievads	3
I. Literatūras apskats	7
1. Pārskats par bārija borātiem pēc literatūras datiem	8
1.1. Bārija diborāts Ba 114	8
1.2. Bārija diborāts Ba 115	10
1.3. Bārija diborāts Ba 111,67	11
1.4. Dibārija heksaborāts Ba 23n	12
1.5. Bārija tetraborāts Ba 124	13
1.6. Bārija heksaborāts Ba 13n	13
1.7. Kālija-bārija oktaborāts KBa 114.12	18
1.8. Rubīdija-bārija oktaborāts RbBa 114.12	19
2. Kristālisko bārija borātu sintēzes likumsakarības	20
2.1. Borātu formulu rakstība un nomenklatūra	21
2.2. Attiecība Q	22
2.3. Borātu sintēzes metodes	22
2.4. Vides pH ietekme	24
2.5. Sārmzemju metālu borātu kristalizācijas lauki	25
2.6. Sintēze apmaiņas reakcijās	27
2.7. Sintēze pārvēršanas reakcijās	30
2.8. Temperatūras ietekme	31
2.9. Indiferentu sāļu ietekme	32
3. Hidratēto borātjonu uzbūve sārmzemju metālu borātos	32
3.1. Monoborātjoni	33
3.2. Diborātjoni	34
3.3. Triborātjoni	34
3.4. Tetraborātjoni	36
3.5. Pentaborātjoni	37
3.6. Heksaborātjoni	38

II. Eksperimentālās darba metodes	40
1. Izmantotās vielas	40
2. Sintēžu veikšana	41
3. Ķīmiskā analīze	42
4. Fizikāli-ķīmiskie pētījumi	44
III. Eksperimentālā daļa	46
1. Nekristāliskā bārija borāta sintēze	46
2. Sistēma BaO-B ₂ O ₃ -H ₂ O	48
2.1. Bārija heksaborāts	51
2.2. Dibārija heksaborāts	52
2.3. Bārija diborāts	53
3. Bārija borātu sintēze kālija borātu šķīdumos	53
3.1. Bārija diborāta kristalizācijas lauka noteikšana	53
3.2. Kālija borāta pārākuma ietekme uz bārija diborāta veidošanos	57
3.3. Bārija diborāta ķīmiskais sastāvs	65
3.4. Kālija-bārija oktaborāts	66
3.5. Bārija diborāta sintēze pārvēršanas reakcijā	75
4. Kristālisku bārija borātu sintēze amonija borātu šķīd.	77
4.1. Bārija heksaborāts	77
4.2. Dibārija heksaborāts	82
5. Bārija borātu fizikāli-ķīmiskie pētījumi	86
5.1. Bārija diborāts Ba 115	86
5.2. Dibārija heksaborāts Ba 237	92
5.3. Bārija heksaborāts Ba 134	96
5.4. Bārija diborāts Ba 114	96
Secinājumi	99
Literatūra	101
Autora publikāciju saraksts par borātiem	110

IEVADS

Bora savienojumu ķīmija, tai skaitā arī borātu, attīstās ļoti strauji. Tiek sintezēti jauni savienojumi, pētītas zināmo borātu fizikāli-ķīmiskās īpašības, atrodot tiem jaunu izmantošanu. Plašs apskats par borātu pielietošanu dots [2,4,11,22,67]. Visvairāk pētītais borāts patreiz ir bārija metaborāts BaB_2O_4 , tā monokristālus iegūst no kausējuma un to izmanto lāzeru tehnikā un nelineārajā optikā. Salīdzinoši maz pētījumu ir par kristāliskiem bārija borātiem, kuri iegūti no ūdens šķīdumiem. Šādi pētījumi ir nozīmīgi, jo to rezultātā varētu sintezēt kristāliskus bārija borātus ar tādu pašu molāro attiecību starp bora un bārija oksīdiem kā bārija metaborāta. To tālāka izpēte ļautu izstrādāt labākus BaB_2O_4 monokristālu iegūšanas paņēmienus.

Latvijā borātu pētījumi sākti 1946. gadā profesora Augusta Ķešāna vadībā Zinātņu akadēmijas Ķīmijas institūtā. Iša laika spridī A. Ķešāns ar līdzstrādniekiem sintezēja vairāk kā 20 individuālus kristāliskus borātus, ar to pierādot kristālisko poliborātu sintēzes principiālo iespēju. Ķešāns uzskatīja, ka borātjonu sastāvs ir stipri atkarīgs no vides pH vērtības un šķīdumā viens noteikts borātanjons ir pārsvarā tikai ļoti šaurā pH vērtību intervālā. Profesora un viņa skolnieku iegūtais plašais eksperimentālais materiāls apkopots monogrāfijā [3], kas daudzus gadus kalpo par borātu pētnieku rokasgrāmatu.

Profesora A. Ķešāna iesāktie bora savienojumu pētījumi NĶI turpinājās akadēmiķa A. Ieviņa vadībā 4 galvenajos virzienos: 1) borātu kristālisko struktūru pētījumi, 2) bora savienojumu termiskā analīze, 3) bora savienojumu ar polioksisavienojumiem sintēze un to īpašību noskaidrošana un 4) borskābes ekstrakcija

no ūdens šķīdumiem. NĶI izdarītajām borātu rentgenstruktūranalizēm veltīta literatūra [16], šeit iegūtie dati ietverti arī rokasgrāmatās [1,13,24,25], darbi joprojām sekmīgi turpinās. Profesores J. Švarces vadībā NĶI tiek veikti arī bora komplekso savienojumu pētījumi ar vairākvērtīgām organiskajām skābēm, spirtiem un citiem oksisavienojumiem. Eksperimentālie dati apkopoti vairākās monogrāfijās [5,10]. Sintezētos savienojumus izmanto kā fungicīdus, antipirēnus, biostimulatorus, mikromēsļus u. c. Ekstrakcijas pētījumu rezultātā atrastas vairākas vielu klases, piem., amīni un dioli, kuras sekmīgi var izmantot niecīgu borskābes daudzumu ekstrakcijai no ūdens šķīdumiem.

LU Ķīmijas fakultātē borātu pētījumus veic kopš 1964. gada profesora, habilitētā ķīmijas doktora Haralds Godes vadībā. Izpētītas daudzas triskomponentu sistēmas ar borskābi [6] un profesors H. Gode konstatēja, ka klasiskās fizikāli ķīmiskās metodes, kuras ir derīgas dažādu sāļu šķīdumu izpētei, praktiski nav izmantojamas borātu sistēmās, jo paša borācija sastāvs ir mainīgs. H. Gode izveidoja jaunu pieeju borātu sintēzes apstākļu grafiskajam attēlojumam - tika izstrādāta matemātiski-grafiskā metode kristālisku sārmezņu metālu borātu sintēžu aprakstam sārmu metālu borātu un amonija borātu šķīdumos. Tās galvenie principi publicēti darbos [51,54,61]. Profesora vadībā sintezēti daudzi jauni kristāliski sārmu un sārmezņu metālu borāti [7,8]. Plašais eksperimentālais materiāls apkopots monogrāfijā [9].

Salīdzinoši plaši tika izpētīti kalcijs un magnijs borāti, bet bārija borātiem līdz šim piegriezta mazāka vērība. Daļēji tas saistīts ar to, ka bārija borātu minerāli joprojām nav pazīstami. Maļinko bora minerālu rokasgrāmatā [19] gan minēti pieci borsilikāti, kuru sastāvā ietilpst arī bārijs, taču bora

saturs tajos ir neliels, minerāli ir reti un bez praktiskas nozīmes. Tomēr vairāki bārija borāti var tikt un arī tiek izmantoti dažādos stiklu sastāvos, krāsvielās, luminoforos, saistvielās, antipirēnos, antiseptiķos, kodoltehnikā u.c. [4,11,21, 22,67]. To ražošanu un izmantošanu traucē eksperimentālu datu trūkums par dažādu apstākļu ietekmi uz to veidošanos.

Disertācija izstrādāta Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Neorganiskās ķīmijas katedrā profesora, habilitētā ķīmijas doktora Haralda Godes vadībā.

Darbs veltīts sistemātiskai kristālisku bārija borātu sintēzes apstākļu noskaidrošanai gan trīskomponentu sistēmā $BaO-B_2O_3-H_2O$, gan sārmu metālu borātu un amonija borātu šķīdumos un iegūto kristālisko borātu īpašību noskaidrošanai. Izvirzītie darba mērķi bija: 1) noteikt sistēmas $BaO-B_2O_3-H_2O$ šķīdības izoterma $25^{\circ}C$, 2) sintezēt vienkāršos un saliktos kristāliskos bārija borātus sārmu metālu borātu un amonija borātu šķīdumos, 3) noskaidrot iegūto savienojumu sastāva un struktūras atkarību no to veidošanās apstākļiem, 4) izpētīt iegūto kristālisko bārija borātu atsevišķas fizikāli-ķīmiskās īpašības.

Pirmo reizi noteikta sistēmas $BaO-B_2O_3-H_2O$ šķīdības izoterma $25^{\circ}C$. Pirmo reizi sintezēts kristālisks dibārija heksaborāts $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$. Noteikts bārija diborāta kristalizācijas lauks kālija borātu šķīdumos, kā arī vairāku kristālisku bārija borātu kristalizācijas lauki amonija borātu šķīdumos 5 un 25° grādu temperatūrā. Iegūtos datus var izmantot arī teorētiskiem vispārinājumiem par sārmzemju metālu sāļu īpašībām.

Atsevišķas disertācijas daļas izstrādātas ciešā sadarbībā ar citām augstskolām un zinātniskajiem institūtiem. Sintezēto bārija borātu pētījumi ar KKR-KMR metodes palīdzību izdarīti

Kaļiņingradas Universitātē, kur bija pieejama unikāla aparatūra. Bārija diborāta $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ kristāliskās struktūras pētījumi veikti sadarbībā ar M. Lomonosova Maskavas Valsts Universitāti. Ar Sankt-Pēterburgas (Ļeņingradas) Universitātes kristālķīmiķiem kopīgi pētītas sintezēto bārija borātu kristālu kristāloptiskās īpašības. Sistēmas $BaO-B_2O_3-H_2O$ šķīdības dati nodoti Urālu Ķīmijas zinātniski pētnieciskajam institūtam Jekaterinburgā (Sverdlovskā) bārija heksaborāta ražošanas tehnoloģijas izstrādei, kura eksperimentālās partijas tika arī izgatavotas.

Galvenie darba rezultāti publicēti 6 rakstos zinātniskajos žurnālos "Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Vēstis. Ķīmijas sērija", kā arī "Latvijas Ķīmijas žurnālā" un žurnālā "Кристаллография", vienā rakstā rakstu krājumā "Исследование синтетических боратов", 9 PSRS konferenču tēzēs, par tiem saņemta 1 PSRS autorapliecība. Par iegūtajiem rezultātiem ziņots 5. Vissavienības konferencē par bora skābekļa savienojumu ķīmiju 1981. gadā Rīgā un arī 6. Vissavienības konferencēs par bora neorganisko savienojumu ķīmiju un tehnoloģiju 1987. gadā Rīgā, 7. Vissavienības konferencē par fizikāli-ķīmisko analīzi 1988. gadā Frunzē, kā arī PSRS Zinātņu Akadēmijas Neorganiskās Ķīmijas Padomes Bora apakšsekcijas izbraukuma sēdēs 1985. gadā Gurjevā (Kazahijā) un 1986. gadā Dušanbē, kā arī vairākās LU Zinātniskajās konferencēs laikā no 1979. līdz 1992. gadam.

Iesāktu pētījumu tālākajā perspektīvā nepieciešams iegūt sintezētos bārija heksaborātu $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ un dibārija heksaborātu $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ pietiekami lielu monokristālu veidā, lai atšifrētu to kristālisko struktūru. Jāveic bārija diborāta fāzu pāreju precīzi termiski pētījumi augstās temperatūrās ar mērķi noskaidrot iespējamo bārija metaborāta veidošanos.

I. LITERATŪRAS APSKATS

Starp sarmzemju metālu borātiem visplašākie literatūras dati ir par kalcija savienojumiem, turpreti par bārija borātiem to ir ļoti maz. Acīmredzot tas tā ir tāpēc, ka kalcija borātu minerāli ir relatīvi plaši izplatīti un tiek arī praktiski izmantoti, bet bārija borātu minerāli līdz pat pēdējiem gadiem nebija pazīstami un bārija borātiem bija arī niecīgs praktiskais pielietojums.

Bārija borātu sintēzi var veikt gan ūdens šķīdumos, gan arī sāļu kausējumos. Pirmajā gadījumā iegūtie savienojumi bieži ir kristālhidrātu formā, bet otrajā iegūst bezūdens borātus, kuru borātanjonos var būt neliels konstitucionāla ūdens saturs. Tālāk apskatīti literatūras dati par tiem bārija borātiem, kuri atbilst darba specifikai, t. i., veidojas ūdens šķīdumos. Literatūra par bārija borātu iegūšanu kausējumos šajā darbā nav apskatīta.

Literatūru par bārija borātiem nosacīti var dalīt divās daļās: agrīnie dati par atsevišķu bārija borātu sintēzi un dažām to īpašībām, tiem tagad galvenokārt ir vēsturiska un prioritāra nozīme. Neprecīzo analīzes datu un nepilnīgo sintēžu aprakstu dēļ bieži vien nav pārliecības, ka pētnieki tik tiešām ir ieguvuši individuālas tīras vielas. Šie dati atrodami Gmelina un citu rokasgrāmatu vecākajos sējumos [23, 27, 28] un apskatīti saskaņā ar tiem. Sistemātiski literatūras dati par bārija borātiem parādās tikai sākot ar četrdesmito gadu beigām, kad dažas kalcija un smago metālu borātu atrastās sintēzes likumsakarības sāka pielietot arī bārija borātu pētījumos.

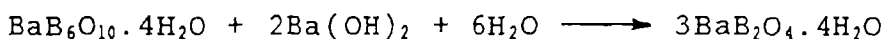
Literatūra par bārija borātiem apskatīta sākot no borātiem ar mazāku Q vērtību uz lielāku.

1. PĀRSKATS PAR BĀRIJA BORĀTIEM PĒC LITERATŪRAS DATIEM

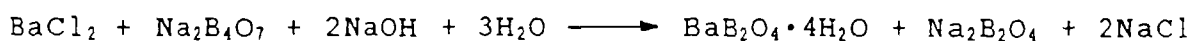
1.1. $Q = 1.0$ BĀRIJA DIBORĀTS $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ (Ba 114)

Pirmās ziņas par šo savienojumu literatūrā parādās pagājušā gadsimta beigās, taču savienojuma īpašības nav noteiktas un nav pat īsti zināms, vai iegūta kristāliska, bet, droši vien, jau amorfa viela. Ticamas ziņas atrodamas Sbordži darbos [17], kurš, nosaļot šķīdību sistēmā $BaO-B_2O_3-H_2O$ 30 C, uzskata Ba 114 par vienu no stabilajām cietajām fāzēm. Tā kristalizācijas zara saskares punkta ar $Ba(OH)_2$ kristalizācijas zaru šķidrās fāzes sastāva koordinātes ir 5,80% BaO un 0,26% B_2O_3 . Tā saskares punkta ar Ba 137 kristalizācijas zaru šķidrās fāzes koordinātes ir 0,31% BaO un 0,31% B_2O_3 . Citi dati netiek uzdoti, jo tālāki vielas pētījumi nav veikti.

Labi veidotus Ba 114 kristālus ieguvis Kešāns ar līdzstrādniekiem [29] sintezējot tos pēc analogijas ar kalcija un stroncija diborātiem. Autori norāda, ka galvenais nosacījums sārmezemju metālu diborātu sintēzēm ir stipri sārmaina vide ar $pH > 11$ un necīgas tā izmaiņas sintēzes gaitā. Šeit aprakstītas divas savienojuma sintēzes metodes: Ba 114 var iegūt no bārija heksaborāta, šķīdinot to bārija hidroksīda šķīdumā pēc sekojošas shēmas:



Vienādojums neatbilst patiesos reakcijas apstākļus, jo, lai iegūtu nepieciešamo šķīduma pH vērtību, kā buferšķīdumu izmanto nātrija diborāta maisījumu ar nelielu NaOH daudzumu. Par labāku tiek atzīta cita Ba 114 sintēzes metode pēc šādas shēmas:



Autori norāda, ka, lai sasniegtu Ba 114 izveidošanai nepieciešamo pH vērtību, NaOH ņem pārākumā līdz 10% salīdzinājumā ar teorētisko daudzumu pēc reakcijas shēmas. Darbā dots precīzs priekšraksts nelielu bārija diborāta daudzumu iegūšanai. Ba 114 veidojas palielu rombisku prizmu veidā. No tā atūdeņošanas līknēm konstatēts, ka ūdens aiziešana sākas 70°C un pilnībā beidzas 140°C. Tā kā, zaudējot ūdeni, viela nekļūst higroskopiska, autori secina, ka ūdens elementi neatrodas kristāliskā režģa mezglu punktos. Noteikta tā kušanas temperatūra 1015°C. Doti dati par vielas šķīdību: 25°C piesātināts ūdens šķīdums satur 10,2 g bezūdens sāls vai 13 g tetrahidrāta 100 g ūdens. Tas ir stipri sārmais ar pH=10,2 un no cietās fāzes daļēji izskalojas bārija hidroksīds. Noteikts gan Ba 114, gan tā daļējas atūdeņošanas produktu dažādās temperatūrās blīvums. Ba 114 blīvums 25°C ir 2,83 g/cm³, atūdeņotam 140°C - 3,42 g/cm³, izkarsētam līdz 800°C - 3,81 g/cm³, sakausētam - 3,81 g/cm³. Savienojumam uzņemta termogramma. Tai raksturīgs endotermiskais efekts, saistīts ar ūdens aiziešanu, kurš sākas 73°C, līkne uzrāda izliekumu pie 90°C un efekts sasniedz maksimālo ātrumu pie 175°C. Tas atbilst visa ūdens daudzuma iztvaikošanai. Starp 250°C un 280°C līknē redzams vēl viens neliels plecs, tam seko salīdzinoši mazs eksotermisks efekts pie 640°C un endotermiski efekti starp 675 - 700°C un 945 - 977°C. Nākošie darbi veltīti sintezētās vielas kristālu struktūras pētījumiem. Diskusija starp divām ķīmiķu skolām turpinās apmēram 10 gadus [30-34], pēdīgi vienojoties par monoklīno singoniju, klase 2/m, telpiskā grupa P2₁/c-C⁵_{2h}, a = 11,09 Å, b = 16,60 Å, c = 8,37 Å, β = 119,48°, Z = 8, d_{ekspr} = 2,98 g/cm³, d_{teor} = 2,92 g/cm³. Strukturformula Ba[B(OH)₄]₂.

[45] autori uzskata Ba 114 par vienu no stabilajām fāzēm

sistēmā $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 30° temperatūrā. Tīrs Ba 114 iegūts pie sākotnējo šķīdumu H_3BO_3 molārās attiecības pret $\text{Ba}(\text{OH})_2$ no 0.9 līdz 1,1. Sistēmai ticis noteikts arī šķidro fāzu blīvums, viskozitāte, īpatnējā elektrovadītspēja, pH, laušanas koeficienti un nogulšņu šķietamais tilpums. Dati nav sevišķi ticami, jo norādīti lieli koncentrāciju apgabali, kur vienlaicīgi eksistē 2 cietās fāzes, piem. Ba 114 ar Ba 237 vai Ba 114 ar $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Tātad pētījumos nav sasniegts līdzsvara stāvoklis, kaut gan tie ilguši no 1 līdz 6 mēnešiem.

1.2. $Q = 1.0$ BĀRIJA DIBORĀTS $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ba 115)

Vecie dati par to atrodami [23], bet atkārtojams tā sintēzes apraksts pirmo reizi publicēts Ķešāna monogrāfijā [3]. Autors to sintezē analogi Ba 114 no bārija hlorīda, boraka un nātrijs hidroksīda, izmantojot apmēram 3 reizes atšķaidītākus šķīdumus. Ba 115 veidojas lielu prizmatisku kristālu veidā, kuri pieder monoklīnās singonijas prizmatiskajai klasei. Noteikts tā blīvums $2,50 \text{ g/cm}^3$. Ar asimetrisko metodi atrasti elementāršūnas parametri a, b, c un β , kā arī $Z = 4$. Konstatēts, ka, tāpat kā pie Ba 114, svarīgākais priekšnoteikums tā sintēzei ir stipri sārmaina vide ar $\text{pH} > 11$ un mazas pH izmaiņas sintēzes laikā.

Pietiekami labus Ba 115 kristālus struktūrpētījumiem ir ieguvis Ozols ar līdzstrādniekiem [35] apmaiņas reakcijā starp boraka un bārija hlorīda šķīdumiem. Autori uzskata, ka svarīgi, lai abi šķīdumi pirms sajaukšanas tiktu atdzesēti, jo augstākās temperatūrās kristalizējas Ba 114. Autori [35] noteikuši Ba 115 blīvumu $2,79 \text{ g/cm}^3$, atšķirīgu no literatūras [3]. Ba 115 termogrammai raksturīgs liels endotermisks efekts, saistīts ar ūdens

zudumiem starp 89 - 109°C, vēl viens endotermisks efekts starp 596 - 639°C un borāta sadalīšanās produktu kušana pie 983°C.

Ba 115 kristalizējas monoklīnās singonijas prizmatiskajā klasē 2/m. Telpiskā grupa $P2_1/c-C^5_{2h}$, $d_{rent} = 2,83 \text{ g/cm}^3$.

Savienojuma kristālu struktūras pētījumiem veltīts daudz publikāciju [35-41], tā struktūrformula $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$, Gmelina rokasgrāmatā [24] elementāršūnas raksturojumam tiek uzdoti [41] dati.

Tālākos bārija diborātu pētījumus veicis Gode [9,61], kurš noteicis Ba 114 un Ba 115 aptuvenos kristalizācijas laukus nātrija borātu šķīdumos 25°C temperatūrā. Robeža starp Ba 114 un Ba 115 kristalizācijas laukiem ir atkarīga gan no koncentrācijas, gan no temperatūras. Autors uzskata, ka stabils ir Ba 114, bet Ba 115 metastabils, to pamato ar iespēju iegūt Ba 114, izmantojot iedīgļus, arī Ba 115 kristalizācijas laukā. Gode veicis arī pārvēršanas reakcijas no KBa 114.14 uz Ba 115, no Ba 134 uz Ba 115, bet tīru Ba 115 iegūt nav izdevies. Abām vielām noteikti laušanas koeficienti un optiskā zīme, uzņemtas rentgenogrammas un ISS.

1.3. $Q = 1.0$ BĀRIJA DIBORĀTS $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 1,67H_2O$ (Ba 111,67)

Savienojums aprakstīts literatūrā [62]. Tas rodas cietajā fāzē sistēmā $BaO - B_2O_3 - H_2O$ tās vārīšanās temperatūrā, ja $pH > 11,4$ un attiecība $B/Ba < 2$. Savienojums pierādīts rentgenogrāfiski, jo atrodas maisījumā ar amorfu vielu. No tā atsālņa šķīduma 25°C kristalizējas Ba 114 un Ba 115 maisījums. Praktiski autori Ba 111,67 iegūst salejot karstus bārija hlorīda un borskābes šķīdumus un pēc tam pievienojot noteiktu daudzumu

NaOH. Radušās kristāliskās nogulsnes karstas filtrē, mazgā ar karstu ūdeni un acetonu, žāvē virs NaOH. Ba 111,67 varot iegūt arī izotermiski atūdeņojot Ba 114. Ba 111,67 izobārā atūdeņošana CO₂ plūsmā sākas 50°C un līdz 130°C viela zaudē vienu molu ūdens, pie kam rentgenogramma nemainās. Pilnībā ūdens tiek zaudēts līdz 200°C. Pie 300°C notiek pāreja uz BaB₂O₄ zemtemperatūras modifikāciju, kura virs 600°C, acīmredzot, pāriet stabilajā BaB₂O₄ modifikācijā. Vielas karsēšanas produkti kust 1095°C. No atūdeņošanas līknēm un ISS autori secina, ka viss ūdens ir konstitucionāli saistīts. ISS norāda, ka borātanjonā ir gan B₍₃₎, gan B₍₄₎. Citu autoru darbos šis savienojums netiek aprakstīts.

1.4. Q = 1.5 DIBĀRIJA HEKSABORĀTS 2BaO·3B₂O₃·nH₂O (Ba 23n)

Sbordži [17] uzskata, ka Ba 23n ir metastabils un neeksistē kā stabilā fāze sistēmā BaO-B₂O₃-H₂O pie 30°C. To varot iegūt kā starpproduktu apstrādājot Ba 137 ar bārija hidroksīdu Ba 114 iegūšanas reakcijā.

Armēņu autori [45] tomēr ieguvuši savienojumu Ba 236 kā stabilu līdzsvara fāzi sistēmā BaO-B₂O₃-H₂O arī 30°C. Tā raksturota kristāloptiski un tai uzņemta termogramma. Tīrs Ba 236 iegūts, ja H₃BO₃ molārā attiecība pret Ba(OH)₂ ir no 1,5 līdz 1,8.

Darbā [46] šis savienojums atrasts sistēmā BaCl₂-Na₂B₄O₇-H₂O 30°C kā viena no trim cietajām fāzēm. Tas iegūts amorfū nogulšņu veidā, kuras nekristalizējas 6 mēnešu laikā. Ba 236 rodas, ja B₂O₃ molārā attiecība pret BaO ir no 0,9 līdz 1,7, bet šķīdumu pH vērtības no 8,05 līdz 8,8. Ba 236 ir amorfs pulveris ar N_c = 1,517. Tā termogrammai raksturīgs endotermiskais efekts ar

sākumu pie 95°C un minimumu pie 155°C; eksotermiskais efekts pie 715°C, saistīts ar "borātu pārgrupēšanos". Izmērīta arī šķidrās fāzes viskozitāte.

1.5. $Q = 2.0$ BĀRIJA TETRABORĀTS $BaO \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$ (Ba 124)

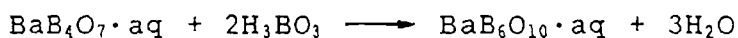
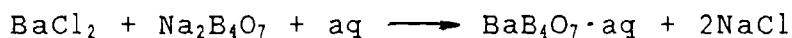
Bārija tetraborāts pieminēts tikai vienā darbā [46]. Sistēmā $BaCl_2-Na_2B_4O_7-H_2O$ 30°C temperatūrā tas rodas kā kristāliska viela mazu noapaļotu graudiņu veidā, ja B_2O_3 molārā attiecība pret BaO ir no 1,8 līdz 3,0 un šķīduma pH no 8,85 līdz 8,95. Tie vāji reaģē uz polarizētu gaismu, $N_c = 1,509$. Sistēmas šķīdrajām fāzēm noteikts blīvums un viskozitāte. Vielas termogrammai raksturīgs endotermiskais efekts ar sākumu 65°C, tas sasniedz minimumu 129°C. Pie 765°C atzīmēts eksotermisks maksimums. Sadalīšanās produkti kūst pie 870°C. Šķīdrajām fāzēm noteikts blīvums, viskozitāte un elektrovadītspēja.

1.6. $Q = 3.0$ BĀRIJA HEKSABORĀTS $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot nH_2O$ (Ba 13n)

Tas liekas ir neskaidrākais tīrā veidā iegūtais bārija borāts. Iespējams, ka pirmais to ieguvis Sbordži [17] sistēmas $BaO-B_2O_3-H_2O$ šķīdrās fāzes sastāva robežās no 0,045% līdz 0,31% BaO un no 3,65% līdz 0,31% B_2O_3 . Iegūtā savienojuma sastāvs atbilst saīsinātajai formulai Ba 137.

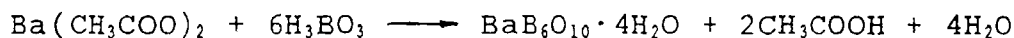
Ba 13n tālākus pētījumus veikuši Ķešāns ar Kupaku [42]. Viņi to uzskata par vienu no stabilākajiem bārija borātiem, jo ūdens šķīdumos to var iegūt pH intervālā no 4 līdz 8. Autori apraksta 2 tā sintēzes metodes. Vāji bāziskos šķīdumos to iegūst apmaiņas reakcijā starp bārija hlorīda šķīdumu un borskābes

maisījumu ar boraku, kurus ņem molārajās attiecībās 2:1. Autori konstatē, ka sākotnēji nogulsnēs izkrit viela, kuras sastāvs gandrīz atbilst formulai $BaB_4O_7 \cdot aq$. Nogulsnes no šķīduma pievieno borskābi un pārvēršas bārija heksaborātā:



Reakcijas ātrums palielinās pieaugot vides skābumam un maisījumu karsējot.

Vāji skābā vidē to iesaka sintezēt reakcijā starp bārija acetātu un borskābi 80°C. Bārija acetāta vietā var izmantot bārija karbonātu, kuru šķīdina etiķskābē. Pie 10% bārija acetāta, nepārtraukti karsējot, nelielās porcijās pievieno sausu borskābi. Etiķskābe iztvaiko, bet nogulsnēs veidojas kristālisks bārija heksaborāts:



Reakcija daļēji notiek arī istabas temperatūrā. Sajaucot izejvielas, rodas ievērojams nogulšņu daudzums. Kristalizācija turpinās līdz šķīduma pH nokrīt līdz 4,5. Tad iestājas ķīmiskais līdzsvars un šķidrā fāzē līdzsvarā atrodas divi buferšķīdumi: etiķskābe ar acetātu un borskābe ar borātu.

No vāji skābiem šķīdumiem bārija heksaborāts absorbē borskābi. No tās var atbrīvoties kristālus kopā ar atsālni pirms filtrēšanas atšķaidot 10 līdz 20 reizes ar ūdeni. Vielas mazgāšana uz filtra nav ieteicama, jo borāts hidrolizējas.

Atkarībā no sintēzes apstākļiem autori ieguvuši 3 dažādas heksaborāta formas, kuras atšķiras ar ūdens saturu un kristālu formu. Izspiežot etiķskābi no bārija acetāta ar borskābi, kā pirmie rodas Ba 135 kristālu konglomerāti ar blīvumu $d = 2,52$ g/cm³. Jau atrodoties istabas temperatūrā, viela lēnām zaudē

vienu molu ūdens. Ievadot atsālni arvien jaunas bārija acetāta un borskābes porcijas, autori pēc vairāku dienu kristalizācijas no ļoti koncentrētiem šķīdumiem ieguvuši Ba 134 ar $d = 2,60 \text{ g/cm}^3$. Autori uzskata, ka abu savienojumu veidošanās ir galvenokārt atkarīga no šķīdumu koncentrācijas, bet daļēji arī no kristalizācijas ātruma. Atrasts, ka atšķaidītos šķīdumos un ātri kristalizējoties rodas Ba 135, bet koncentrētākos šķīdumos un lēnām kristalizējoties - Ba 134. Apmaiņas reakcijā no bārija hlorīdā, borskābes un boraka iegūst Ba 136 ar $d = 2,07 \text{ g/cm}^3$. Arī šī forma, žāvējot pie 25°C zaudē 2 molus ūdens pārvēršoties par Ba 134. Pēdējie četri ūdens moli aiziet temperatūrās virs 50°C . Vielu šķīdinot ūdenī, tā hidrolizējas un uzrāda vāji sārmainu reakciju. No cietās fāzes tiek izskalota borskābe. Vielai izpētīts atūdeņošanas raksturs: istabas temperatūrā, izžāvētu līdz konstantai masai, visu trīs formu sastāvs atbilst formulai Ba 134. No 50°C līdz 150°C notiek nākošo divu ūdens molu aiziešana, bet izveidojusies viela ir ļoti higroskopiska un istabas temperatūrā no gaisa uzsūc gandrīz visu zaudēto ūdens daudzumu. Nākošā ūdens molekula aiziet līdz 300°C , bet pēdējā ļoti lēnām līdz 600°C . Noteikta karsēšanas produktu kušanas temperatūra 725°C kā arī karsēšanas produktu blīvums dažādās temperatūrās. Izejot no tā autori secina, ka "borātu pārgrupēšanās" bārija heksaborātam nav raksturīga.

Ķešāna monogrāfijā [3] papildus vēl doti dati par absorbētās borskābes daudzumu uz bārija heksaborāta kristāliem un reakcijas praktisko iznākumu.

Ba 134 pētījuši arī Jekaterinburgas (bij. Sverdlovskas) ķīmiķi [43]. Tas iegūts no $\text{Ba}(\text{OH})_2$ un koncentrētas borskābes, tos sajaucot paaugstinātā temperatūrā, balta kristāliska pulvera

veidā ar blīvumu $2,3 \text{ g/cm}^3$ pie 20°C . Savienojuma termogrammai raksturīgi endotermiskie efekti pie 200 , 480 un 870°C un eksotermiskais efekts pie 780°C . Doti dati par savienojuma siltumkapacitāti. Darbā [44] aprakstīti sārmzemju metālu heksaborātu, arī bārija heksaborāta, ISS, bet pētīto paraugu ķīmiskais sastāvs un sintēzes metodes nav norādītas. Visi spektri ir gandrīz identiski, nedaudz mainoties atkarībā no kristāliskuma pakāpes un ūdens satura. Autori ISS salīdzina ar minerāla tanellīta spektru, kurā borātanjona uzbūve ir $[\text{B}_6\text{O}_3(\text{OH})_2]^{2-}$. Sārmzemju metālu heksaborātiem novērotās absorbcijas joslas tiek attiecinātas uz šādu ķīmisko saišu svārstībām: 1300 cm^{-1} - $\text{B}_{(3)}\text{-O}$; 1000 cm^{-1} - $\text{B}_{(4)}\text{-O}$; $1250 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ - $\text{B}_{(3)}\text{-O-B}_{(3)}$; $1150 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ - $\text{B}_{(4)}\text{-O-B}_{(4)}$; $1000 - 1130 \text{ cm}^{-1}$ - $\text{B}_{(3)}\text{-O-B}_{(4)}$. No vienādās absorbcijas joslu intensitātes pie 1300 un 1000 cm^{-1} autori secina, ka borātanjonā vienādos daudzumos ir gan $\text{B}_{(3)}$, gan $\text{B}_{(4)}$. Darbā analizēta sārmzemju metālu heksaborātu ISS absorbcijas joslu frekvenču nobīde rindā no magnija uz bāriju gan $\text{B}_{(4)}$ starp $1030 - 1010 \text{ cm}^{-1}$, gan $\text{B}_{(3)}$ no $1350\text{-}1310$, $1425\text{-}1350$, $1480\text{-}1440 \text{ cm}^{-1}$. Autori secina, ka ir tieša sakarība starp katjona potenciālu un absorbcijas spektru joslu nobīdi. Pētīti arī karsēšanas produktu spektri, arī tie izrādījušies analogi.

Darbs [68] veltīts sārmzemju metālu heksaborātu termiskās dehidratācijas pētījumiem. Ar rūpnieciskām metodēm iegūtiem savienojumiem $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ uzņemtas termogrammas un no tām izrēķināti dehidratācijas procesa kinētiskie parametri: aktivācijas enerģija, reakcijas kārtā un ātruma konstante. Atkarībā no dehidratācijas rakstura un temperatūrām autori vienā grupā izdala kalcijs un magnija heksaborātus, bet otrā - stroncijs un bārija heksa-

borātus. Dehidratācija visiem savienojumiem notiek divās stadijās. Stroncija un bārija heksaborātiem pirmajā stadijā zūd 4 moli ūdens, ko autori apraksta ar sekojošu vienādojumu:



Otrajā stadijā izgaist atlikušais ūdens daudzums, kurš hidroksilgrupu veidā bija saistīts borātanjonā:



Abu efektu temperatūras bārija heksaborātam noteiktas kā 180 un 450 °C. Izrēķinātie aktivācijas enerģiju lielumi pirmajai dehidratācijas stadijai likumsakarīgi mainās no 26 kcal/mol magnija līdz 9 kcal/mol bārija heksaborātiem, bet otrajai stadijai palielinās no 35 kcal/mol līdz 55 kcal/mol līdz ar katjona rādiusa palielināšanos.

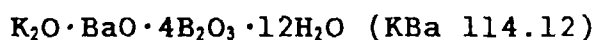
Tie paši autori darbā [69] ziņo par divpadsmit dažādu dabisko un sintētisko borātu termisko dehidratāciju, tai skaitā par Ba 135, kā arī magnija, kalcija un stroncija heksaborātiem. Autori atraduši sakarību starp katjonu rādiusa lielumu un heksaborātu dehidratācijas sākuma temperatūrām un pirmsekspotenciālā reizinātāja lielumu.

Darbā [45] aprakstīta Ba 134 veidošanās sistēmā $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 30°C. Tas rodas, ja H_3BO_3 molārā attiecība pret $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ir no 3,0 līdz 4,0. Publikācijā norādīti lieli koncentrāciju intervāli, kuros kopā eksistē Ba 134 ar borskābi un Ba 134 ar Ba 237. Tas norāda, ka sistēmā līdzsvara stāvoklis nav sasniegts. Viela raksturota ar termogrammu un kristāloptiski. Darbā [46] šie paši autori ieguvuši Ba 136 sistēmā $\text{BaCl}_2 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ pie 30°C. Līdzsvars iestājoties 6 mēnešu laikā un heksaborāts rodas, ja attiecība B_2O_3 pret BaO ir no 3,5 līdz 10, pH no 9,15 līdz 9,25. Ba 136 kristāli spēcīgi reaģē uz polarizētu gaismu, $N_c = 1,525$.

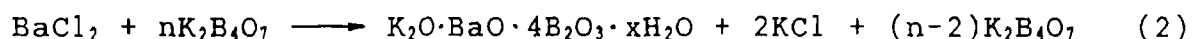
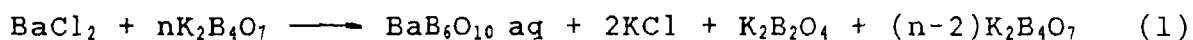
Tā termogramma uzrāda endotermisko efektu, kurš sākas pie 70 °C, sasniedz maksimālo ātrumu pie 110 °C, un eksotermisko efektu pie 745 °C. Visām šķīdrajām fāzēm noteikti blīvumi, viskozitāte un īpatnējā elektrovadītspēja.

Gode [9] noteicis bārija heksaborāta kristalizācijas lauku kālija borātu šķīdumos 25 °C temperatūrā. Tā ir šaura josla līdzās K 158 kristalizācijas zaram un robežojas ar KBa 114.14 kristalizācijas lauku. Pie 25 °C veidojas Ba 135, bet pie 60 °C rodas Ba 134, šeit kristalizācijas lauks ir plašāks. Gode sintezējis Ba 134 arī pārvēršanās reakcijās no Ba 115 un no KBa 114.14.

1.7. Q = 2.0 KĀLIJA-BĀRIJA OKTABORĀTS

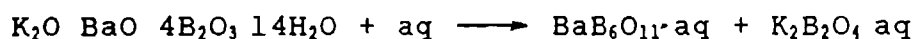


No bārija oktaborātiem kā pirmais sintezēts kālija-bārija oktaborāts apmaiņas reakcijā starp bārija hlorīda un kālija tetraborāta šķīdumiem [37]. Autori norāda, ka, atkarībā no apstākļiem, reakcija var noritēt divejādi:



Autori izpētījuši abu izejvielu koncentrāciju attiecības ietekmi uz sintēzes gaitu. Viņi secina, ka reakcija (1) noris tad, ja kālija tetraborāta koncentrācija ir mazāka par 0,2 - 0,3 mol/l un $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ molārā attiecība pret BaCl_2 mazāka par 4. Tad, arī pēc nogulšņu izveidošanās, šīs attiecības palielināšana līdz 4 un pat līdz 6 nedod nogulsnes oktaborātu. Kālija-bārija oktaborāts veidojas, ja kālija tetraborāta koncentrācija lielāka par 0,3 mol/l un uz 1 molu bārija hlorīda ir apmēram 5 moli kālija tetraborāta. Vistīrāko oktaborātu iegūst izmantojot iedīgļus.

Pēc 5 - 12 dienām tas rodas caurspīdīgu rombisku kristālu veidā, kuru sastāvs atbilst formulai $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 14H_2O$. Atsāļņa šķīdumā kristāli nav stabili un apmēram pēc 7 - 10 dienām kļūst blāvi, šķautnes pazūd. Ķīmiskā analīze rāda, ka samazinājies K_2O un H_2O saturs, viela lēnām pārvēršas bārija heksaborātā. Kālija-bārija oktaborātam noteikts blīvums - $2,04 \text{ g/cm}^3$ 25°C . Ūdens šķīdumā savienojums hidrolizējas, tā rezultātā rodas:

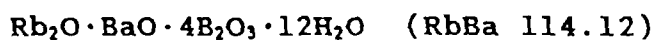


Pētīta borāta izotermiskā atūdeņošanās. Tā sākas pie 30°C , līdz 65°C kālija-bārija oktaborāts zaudē 10 molus ūdens, nākošie trīs aiziet līdz 170°C , bet pēdējais līdz 350°C . Publicēta arī termogramma, kuru paši autori raksturo kā grūti atšifrējamu.

Pēc šādas metodes iegūto kristālu tālākos pētījumus veicis Sauka [48]. Tie pieder rombiskās singonijas planaksiālajai klasei. Noteikti sekojoši to parametri: $d_{\text{oksp}} = 2,027 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{rentg}} = 2,064 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$. Atrastas kristālu vienkāršās formas - pinakoids, rombiskā prizma, rombiskā bipiramīda. Noteikti kristāliskā režģa parametri, kristāli ir izomorfi ar kālija-kalcija un kālija-stroncija oktaborātu kristāliem.

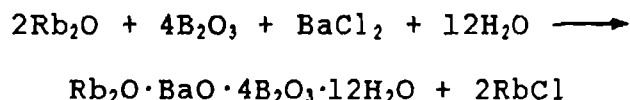
Nedaudz par šo borātu atrodams arī Godes darbos [9]. Te aprakstīta kālija-bārija oktaborāta sintēze pārvēršanās reakcijā no bārija diborāta un bārija heksaborāta. Daļēji noteikts tā kristalizācijas lauks 25°C . Publicēts ISS.

1.8. $Q = 2.0$ RUBĪDIJA-BĀRIJA OKTABORĀTS



Borātu pirmo reizi sintezējuši Gode ar Majori [49] pēc

sekojošas shēmas:



Shēma neparāda reakcijas faktisko norisi, bet tikai formālo borāta izveidošanās procesu, izsakot tā formulu oksīdu veidā, skat. 21-24. lpp. Arī izejvielas shēmā dotas nosacīto oksīdu formā. Kā izejvielas tiek izmantots rubīdija hidroksīda šķīdums, sausa borskābe un bārija hlorīda šķīdums. Rubīdija-bārija oktaborātu iegūst, ja B_2O_3 attiecība pret Rb_2O atsālni ir lielāka par 2 un tas satur apmēram 3,5% Rb_2O un 2,6% B_2O_3 . Kristāliem noteikti laušanas koeficienti: $N_g = 1,497$; $N_p = 1,491$, optiskā zīme - pozitīva. Publicēts ISS ar galvenajām absorbcijas joslām: 468, 499, 527, 570, 718, 842, 952, 1015, 1163, 1272, 1355, 1650 cm^{-1} un rentgenogramma. Tā termogrammā atūdeņošanai atbilstošais endotermiskais efekts notiek temperatūru intervālā no 100 līdz 180°C, "borātu pārgrupēšanās" 640°C temperatūrā. No visu datu kopuma autori secina, ka savienojumam ir tāds pats borātanjons kā borakam un pārējiem oktaborātiem, tātad ir iegūts salīņveida borāts ar sekojošu formulu: $\text{Rb}_2\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_3(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Citus datus par šo savienojumu pieejamajā literatūrā nav.

2. KRISTĀLISKO BORĀTU SINTĒZES LIKUMSAKARĪBAS

Daudzus gadus kristālisko borātu sintēze sagādāja eksperimentālas grūtības. Ņemot izejvielas stehiometriskos daudzumos, bieži sintezējamo kristālisko savienojumu vietā ieguva amorfas nogulsnes ar mainīgu ķīmisko sastāvu, kuras parasti nekristalizējās arī ilgstošā laika posmā vai arī kristalizējās tikai daļēji. Citreiz borāta vietā radās vairāku borātu maisījums.

2.1. BORĀTU FORMULU RAKSTĪBA UN NOMENKLATŪRA

Literatūrā sastopami dažādi borātu formulu rakstības veidi un arī dažāda nomenklatūra. Parasti no ķīmiskās analīzes datiem izrēķinātās borātu formulas raksta oksīdu veidā, piem. $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$. Šāda savienojuma nosaukumu var veidot divējādi: no bora atomu skaita borāta formulvienībā, vai no bora oksīda molekulu skaita borāta formulvienībā, tātad pirmajā gadījumā tas jāsauc par bārija diborātu, bet otrajā - par bārija monoborātu. Plašāk izplatīts ir pirmais nomenklatūras veids, jeb, tā sauktā, Ņešāna nomenklatūra. Šī nomenklatūra izmantota arī šajā darbā. Borāta bāziskā daļa pieminēta īpaši tikai tad, ja borāta formula satur to vairāk par diviem ekvivalentiem, piem., savienojumu $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ sauc par dibārija heksaborātu. Darbā plaši izmantots saīsinātais borātu formulu pieraksta veids. Tajā norāda tikai borāta sastāvā ietilpstošā katjona, vai katjonu simbolus, bet aiz tā ar cipariem - koeficientus pirms oksīdiem oksīdu veidā uzrakstītā borāta formulā, piem., $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ pieraksta kā Ba 115. Ja kāds koeficients ir divciparu skaitlis, to atdala ar punktu - kālija-bārija oktaborātu $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 14H_2O$ pieraksta šādi: KBa 114.14. Ar daļskaitļiem izteiktus koeficientus, parasti pirms ūdens molekulu simbola, atdala ar komatu, piem., $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 1,67H_2O$ pierakstīta kā Ba 111,67.

Ja pētāmajam borātam ir atšifrēta struktūra un zināms borātanjona veids, tad ir iespējams uzrakstīt tā strukturformulu un kristālķīmisko nosaukumu. Tajā borāta nosaukumu veido no bora atomu skaita borātanjonā, piem., bārija borāta Ba 114 strukturformula ir $Ba[B(OH)_4]$, un tā nosaukums - bārija monoborāts.

2.2. ATTIECĪBA Q

Ļoti svarīgs kritērijs kristālisko borātu raksturošanai ir attiecība Q. Tā ir B₂O₃ molu skaita attiecība pret bāziskās daļas molu skaitu borāta formulā. Kristāliskiem borātiem Q vienmēr ir konstants lielums un to bieži izmanto borātu klasifikācijā. Teorētiski Q vērtību atrod no borāta formulas, piem., 2CaO·3B₂O₃·11H₂O - Q = 3:2 = 1.50, bet eksperimentāli nosaka no ķīmiskās analīzes datiem. Eksperimentālās un teorētiskās vērtības laba saskaņa ļauj izdarīt secinājumus par borāta parauga piederību pie kādas noteiktas borātu klases, parauga tīrību utt. Ērti ir tas, ka sārmzemju metālu borātos Q lielumu var viegli atrast izmantojot tā titrēšanai izlietotos skābes un sārna daudzumus. To iegūst kā pirmo ātro informāciju par sintezēto borātu vēl pirms tā parauga ņāvēšanas un pilnas ķīmiskās analīzes.

Q skaitliskā vērtība šķidrā fāzē ir mainīgs lielums.

2.3. BORĀTU SINTĒZES METODES

Saskaņā ar literatūru [51] ir pazīstamas trīs visplašāk izplatītākās kristālisko sārmzemju metālu borātu sintēzes metodes. Visvienkāršākā ir neitralizācijas metode. Sintēze notiek daudzkomponentu sistēmā MeO-B₂O₃-H₂O. Savā starpā reaģē borskābe ar sārmzemju metāla oksīdu, respektīvi hidroksīdu. Pie šīs metodes pieskaita arī tās reakcijas, kurās sārmzemju metāla borāts reaģē ar borskābes vai sārmzemju metāla hidroksīda šķīdumu. Metodes priekšrocība ir tāda, ka sistēmā nav nekādu blakus jonu, taču sārmzemju metālu hidroksīdu niecīgās šķīdības

dēļ to reti izmanto laboratorijas mērķiem. Rūpnieciski šādu paņēmieni izmanto tehniskā kalcijs diborāta $\text{Ca B}_2\text{O}_4$ u.c. bora savienojumu sintēzei [67]. Grafiski notiekošos procesus parasti attēlo taisnleņķa koordinātu sistēmā uz x ass atliekot Me_2O masas daļu šķīdumā, bet uz y ass B_2O_3 masas daļu šķīdumā, izteiktas procentos.

Daudz plašāk izmanto kristālisku sārmzemju metālu borātu sintēzes metodi apmaiņas reakcijās. Šeit borāti veidojas, reaģējot sārmzemju metāla sāls šķīdumam ar sārmu metāla borāta vai amonija borāta šķīdumu daudzkomponentu sistēmā $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeCl}_2-$
 $-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Grafiski notiekošos procesus attēlo taisnleņķa koordinātu sistēmā, kur uz x ass ir atzīmēts Me_2O saturs, bet uz y ass - B_2O_3 saturs. Kā primāro šajās koordinātēs attēlo sārmu metāla borātu vai amonija borātu šķīdības izotermu. Parasti šīs izoterms satur četrus līdz piecus dažādu cieto fāzu kristalizācijas zarus, piem, kālija borātu sistēmā 25°C ir piecas cietās fāzes: borskābe H_3BO_3 , kālija dekaborāts $\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kālija tetraborāts $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kālija diborāts $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ un kālija hidroksīds KOH . Sārmzemju metālu borātu sintēze iespējama nepiesātināto šķīdumu apgabalā zem šķīdības izotermām. Sintēzētais borāts var saturēt kā katjonu tikai sārmzemju metālu, vai arī sārmzemju metāla un sārmu metāla vai amonija jonu. Sintēzes metodes trūkums ir tāds, ka, sajaucot abu izejvielu šķīdumus, notiek ievērojama reakcijas maisījuma atšķaidīšanās. No sārmzemju metālu sāļiem šķīdumā nokļūst blakus joni, parasti hlorīdi vai nitrāti. Liels to saturs šķīdumā samazina sārmu metālu borātu šķīdību un to šķīdības izoterms nobīdās zemāku koncentrāciju diapazonā [56, 57]. Metodes praktisku izmantošanu traucē arī tās zemais praktiskais iznākums pret boru, kaut gan attieci-

bā pret sārmzemju metāla katjonu tas parasti ir gandrīz simtprocentīgs. Hlorīdu vai nitrātu piesārņojuma dēļ atsālni nevar daudz atkārtoti izmantot.

Pārvēršanās reakcijās sārmzemju metālu borātu sintēze notiek iedarbojoties sārmu metāla borāta vai amonija borāta šķīdumam uz ūdeni nešķīstošu sārmzemju metāla borātu. Tā rezultātā var rasties vai nu cits sārmzemju metāla borāts, vai arī borāts, kurš satur gan sārmzemju metāla, gan sārmu metāla katjonus. Grafiskais attēlošanas veids ir ļoti līdzīgs apmaiņas reakcijām. Šai metodei ir vairākas būtiskas priekšrocības - sakarā ar to, ka pārvēršamais borāts ir cietā veidā, sintēzes laikā šķidrās fāzes sastāva izmaiņas nav lielas, sistēmās nav blakus jonu, šķidrās fāzes sastāvu var viegli koriģēt, iespējams veikt rūpniecisku borātu sintēzes procesu ar nepārtrauktu raksturu. Metodei ir vēl viena zinātniska nozīme, jo tā ļauj izskaidrot dažādu borātu ģenēzi.

2.4. VIDES pH IETEKME

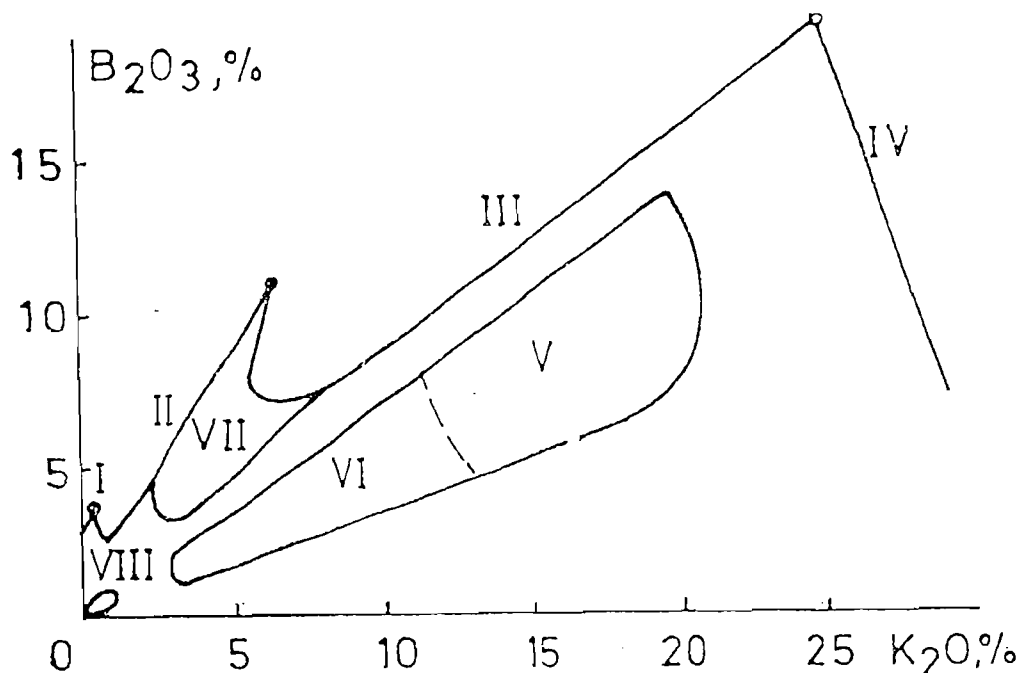
Kešāns [3] uzskatīja, ka kristāliski borāti rodas tikai noteiktā šaurā pH vērtību intervālā un līdz ar to sintēzes gaitā nedrīkst būt lielas pH izmaiņas. Viņš ieteica tos sintezēt noteiktos buferšķīdumos un pats parasti izmantoja acetāt- un borātbuferšķīdumus. Sintēzēs apmaiņas reakcijās nepieciešamās pH vērtības nodrošināšanai izmantoja 5 - 6 reizes lielu sārmu metāla borāta pārākumu, respektīvi tos sintezēja borātu buferšķīdumos.

Darbā [50] sīki analizēta šķidrās fāzes pH ietekme uz kristālisko borātu veidošanos no tiem. Balstoties uz plašu pašu

autoru eksperimentālo materiālu par sistēmu $\text{MeO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, kur $\text{MeO} - \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{MgO}, \text{CaO}$ un $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, šķīdības izotermu noteikšanu, pH mērījumiem, kā arī daudziem literatūras datiem, autori veikuši aprēķinus un noteikuši stabilos kristāliskos borātus cietajā fāzē pie dažādām bora oksīda molārajām attiecībām pret metāla oksīdu šķīdrajā fāzē un dažādām pH vērtībām. Autori atraduši, ka nav atbilstības starp sārmu metālu, sārmzemju metālu un amonija borātiem. Tātad līdzsvara cietās kristāliskās fāzes borātanjona struktūru stipri ietekmē katjona daba. Pieaugot šķīduma pH vērtībai, stabili kļūst borāti ar mazāku Q vērtību. Pie vienas un tās pašas šķīduma pH vērtības sārmu metālu, sārmzemju metālu un amonija borātu šķīdumiem cietajā fāzē stabili ir dažādi atšķirīgi kristāliski borāti.

2.5. SĀRMZEMJU METĀLU BORĀTU KRISTALIZĀCIJAS LAUKI

Izstrādājot teoriju par kristālisku kalcijs borātu sintēzēm pārvēršanas un apmaiņas reakcijās, Gode [9,51,52,53,54] atradis, ka kristāliski borāti rodas tad, ja sintēzes beigās šķidrās fāzes sastāvs atrodas attiecīgā borāta kristalizācijas lauka robežās. Par kristalizācijas lauku sauc šķidrās fāzes sastāva apgabalu, kura iekšienē rodas attiecīgais kristāliskais borāts. Katram borātam tas jānosaka eksperimentāli, aptuvenas tā robežas var prognozēt pēc analogijas ar līdzīgiem savienojumiem. Taisnleņķa koordinātu sistēmā, kur uz x ass parasti attēlo nosacīto sārmu metāla oksīda, bet uz y ass bora oksīda sastāvu šķīdumā, tas parasti ir ķīļveida, piem. 2.1. attēlā redzami dažādu kalcijs borātu kristalizācijas lauki kālija borātu šķīdumos 25°C [20,53].



2.1. attēls. Sistēmas $K_2O-B_2O_3-H_2O$ šķīdības izoterma $25^{\circ}C$ un kalcijs borātu kristalizācijas lauki. I - IV kristalizācijas zari: I - borskābei; II - kālija dekahlorātam $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$; III - kālija tetraborātam $K_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$, IV - kālija diborātam $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2,5H_2O$. V - VIII - kristalizācijas lauki: V - $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$; VI - $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$; VII - $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$; VIII - $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$.

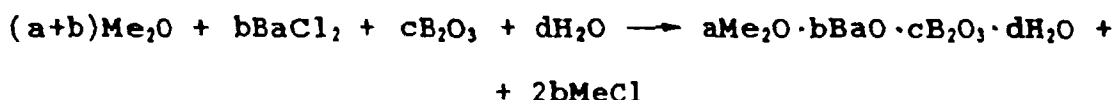
Principā iespējami divi gadījumi: 1) gan sintēzes sākuma, gan beigu šķidrās fāzes sastāvs atrodas kristalizācijas lauka robežās un 2) sākuma sastāvs atrodas ārpus kristalizācijas lauka, bet, izveidojoties borātam, šķidrās fāzes beigu sastāvs ir kristalizācijas lauka robežās. Tādēļ izveidots kristalizācijas blakus lauka jēdziens - šķidrās fāzes sastāva apgabals, no kura arī iespējams sintezēt kristālistisku savienojumu konkrētajā reakcijā, pievienojot vairāk par noteiktu minimālo daudzumu sārmezemju metāla sāls vai borāta.

Gode izveidojis borātu sintēzes matemātisko modeli pārvēr-

šanas un apmaiņas reakcijām [9,51,52,55]. Tas ļauj, zinot kristalizācijas lauka robežas, no sākuma šķīdumu ķīmiskā sastāva datiem aprēķināt līdzsvara šķīduma ķīmisko sastāvu, noteikt borāta rašanās iespējamību no dotā sākuma šķīduma sastāva, aprēķināt maksimālo borāta vai sārmezņu metāla sāls daudzumu, ko varēs pārvērst sintezējamajā borātā u.t.t. Parasti kristālisku sārmezņu metālu borātu sintēzes izdara atšķaidītos sārmu metālu borātu vai amonija borātu šķīdumos. Tāpēc ir izdevīgi visus aprēķinus veikt, pārrēķinot šķīdumu sastāvus masas daļās, izteiktās procentos. Grafiski to attēlo taisnleņķa koordinātu sistēmā uz x ass atliekot Me_2O , bet uz y ass B_2O_3 saturu. Ar B_2O_3 saturu saprot bora summāro saturu šķīdumā, nenorādot konkrēto šķīdumā esošo borātkjonu vai to maisījumu. Tas ir izdevīgi, jo šķīdumā eksistējošais konkrētais borātkjons bieži nav zināms un parasti šķīdumā tie vienlaicīgi ir vairāki, kuri atrodas ķīmiskā līdzsvara stāvoklī. Arī sārmu metālu vai amonija jonu saturs tiek pārrēķināts uz attiecīgo oksīdu, kuri šādā formā tur, protams, neeksistē, saturu. Šāda pieņēmumu sistēma ir ērta lietošanai sarežģītās ķīmiskās sistēmās. Līdz ar to izdevīgi arī visas izejvielu masas pārrēķināt uz atbilstošo oksīdu masām un ar tām veikt tālākos aprēķinus. Kristālisko bārija borātu gadījumā tie ir sekojoši.

2.6. SINTĒZE APMAIŅAS REAKCIJĀS

Apmaiņas reakcijā borātu veidošanas apraksta ar sekojošu shēmu:



Ja izveidojies borāts satur tikai sārmezemju metāla katjonu, tad $a = 0$. Ja bārija jonu daudzums nav lielāks par maksimāli pieļaujamo, tad tie visi pāriet cietajā fāzē. Reakcijas rezultātā iegūstamā borāta masu aprēķina pēc vienādojuma:

$$m = \frac{FC}{bM_{BaCl_2}}$$

Apzīmējot sārmu metāla oksīda saturu ar M sākuma sastāvā un ar M' beigu sastāva šķidrās fāzē, bet bora oksīda attiecīgi ar B un B' , līdzsvara stāvokli M' un B' ir sekojoši:

$$M' = \frac{MbM_{BaCl_2} - (a+b)M_{Me_2O}C}{bM_{BaCl_2} - 0,01FC}$$

$$B' = \frac{BbM_{BaCl_2} - CM_{B_2O_3}C}{bM_{BaCl_2} - 0,01FC}$$

kur F - sintezējamā borāta formulmasa, bet M_{BaCl_2} , $M_{B_2O_3}$, M_{Me_2O} - attiecīgo savienojumu molmasas. Ja vairākos sākuma sastāvos ar vienādu B_2O_3 un Me_2O saturu pievieno dažādus $BaCl_2$ daudzumus, tad sintēžu beigu sastāva šķidrās fāzes koordinātes atrodas uz vienas taisnes, kuru apzīmē par kristalizācijas taisni. Tās virzienu nosaka konkrētā reakcija un izmantotās izejvielas, bet tas nav atkarīgs no sārmezemju metāla sāls satura šķīdumā. Visas vienas reakcijas kristalizācijas taisnes krustojas vienā noteiktā punktā, kuru apzīmē ar A un kura koordinātes aprēķina sekojoši:

$$A_x = \frac{100(a+b)M_{Me_2O}}{F}$$

$$A_y = \frac{100CM_{B_2O_3}}{F}$$

Tātad A punkta koordinātes ir atkarīgas no sintezējamā

borāta sastāva un šķīduma katjonu sastāva. Apmaiņas reakcijās A_y un A_x vienmēr ir ar pozitīvu zīmi un atrodas pirmajā kvadrantā. Tā kā parasti A_x un A_y ir relatīvi lieli skaitļi salīdzinājumā ar bora oksīda un bāziskās daļas saturu darba šķīdumos, tad tos lietot nav ērti, jo borātu kristalizācijas lauki atrodas 0 punkta tuvumā. Tādēļ praktiski izmanto kristalizācijas taisnes krustpunktu ar abscisu asi, kura koordināti apzīmē ar x_0 , un aprēķina pēc sekojoša vienādojuma:

$$x_0 = \frac{MA_y - BA_x}{A_y - B}$$

Retāk izmanto kristalizācijas taisnes krustpunktu ar ordinātu asi, kura koordināti apzīmē ar y_0 un aprēķina pēc vienādojuma:

$$y_0 = \frac{BA_x - MA_y}{A_x - M}$$

Kristalizācijas taisnes fizikāli ķīmiskā jēga ir lielāka nekā sākotnēji varētu likties, jo:

1) Ar tās palīdzību kontrolē reakcijas norisi. Ja eksperimentāli atrastais šķidrās fāzes beigu sastāva punkts atrodas uz kristalizācijas taisnes, tad cietajā fāzē ir sintezējams kristālais borāts. Eksperimentāli atrastā šķidrās fāzes beigu sastāva punkta attālums līdz M' un B' nosaka reakcijas norises pilnīgumu. Ja tas sakrīt ar M' un B' , tad reakcija ir notikusi pilnīgi. Ja eksperimentālais šķidrās fāzes sastāva punkts atrodas uz kristalizācijas taisnes, bet nesakrīt ar M' un B' , tad cietajā fāzē atrodas sintezējamā viela, bet reakcija vēl nav noritējusi līdz galam. Ja sastāva punkts ir sānis no taisnes,

tad cietajā fāzē atrodošais borāts nav tīrs vai arī ir iegūts cits borāts vai vairāku borātu maisījums.

2) Ar tās palīdzību var noskaidrot, vai sākuma šķīduma sastāvs vispār ir piemērojams konkrētā borāta sintēzei, jo, ja aprēķinātā kristalizācijas taisne nešķērso borāta kristalizācijas lauku, tad nekāds pieliktais sārmezņu metāla sāls daudzums nespēj nodrošināt vēlāmā borāta veidošanos.

3) Vairāku sintēzes iespēju gadījumā ar tās palīdzību izvēlas labāko no tām. Ja nav svarīgi citi apsvērumi, tad izdevīgākā ir tā reakcija, kuras kristalizācijas taisnes garāks posms atrodas borāta kristalizācijas lauka iekšienē.

2.7. SINTEZE PĀRVĒRŠANAS REAKCIJĀS

Pārvēršanas reakcijas būtību apraksta ar sekojošu shēmu:



kur F_1 un F_2 - ir pārvēršamā un sintezējamā borāta formulvienības. Kristāliskā borāta sastāvā ietilpstošais ūdens daudzums parādās netieši ar borāta formulvienības molmasas palīdzību. Koeficienti f un g norāda, vai pārvēršamais borāts (F_1) reakcijā pievieno ("+" zīme) vai zaudē ("- " zīme) Me_2O un B_2O_3 , pārvēršoties par sintezējamo borātu (F_2). A_x un A_y pieņem gan pozitīvu, gan negatīvu vērtību, vai arī var būt vienādi ar nulli. Tātad A punkts var atrasties jebkurā kvadrantā, kā arī uz koordinātu asīm, vai koordinātu krustpunktā. Šajā procesā A_x un A_y atrod pēc vienādojumiem:

$$A_x = \frac{100 f M_{Me_2O}}{F_2}$$

$$A_y = \frac{100gM_{B_2O_3}}{F_2}$$

Reakcijas beigu sastāva šķidrās fāzes koordinātes atrod sekojoši:

$$M' = \frac{eMF_1 - fM_{Me_2O}C}{e \cdot F_1 - 0,01F_2C}$$

$$B' = \frac{eBF_1 - gM_{B_2O_3}C}{eF_1 - 0,01F_2C}$$

Ar koeficienta e palīdzību vienādojuma abās pusēs panāk vienādu MeO skaitu.

2.8. TEMPERATŪRAS IETEKME

Temperatūra ietekmē borātu sintēzi. Parasti, paaugstinoties temperatūrai, palielinās arī sārnu metālu borātu šķīdība, tātad borātu sistēmu šķīdības izoterms pārbīdās augstāku koncentrāciju virzienā. Līdz ar to var palielināties vienkāršo un salikto sārmezju metālu borātu kristalizācijas lauki [9]. Atsevišķi borāti ir stabili tikai noteiktā temperatūru intervālā, piem. pēc literatūras datiem kālija-bārija oktaborātu var iegūt tikai temperatūrās, kas zemākas par $25^{\circ}C$ [47]. Mainoties temperatūrai, bieži mainās kristalizācijas ūdens saturs borātu kristālhidrātos. Parasti zemākā temperatūrā iegūst kristālhidrātu ar lielāku ūdens saturu nekā augstākā temperatūrā [9,42]. Tādēļ precīzas temperatūras ievērošana ir ļoti svarīga, it sevišķi, ja strādā kristālhidrātu robežtemperatūru tuvumā.

2.8. INDIFERENTU SĀĻU IETEKME

Indiferentu sāļu ietekme uz borātu šķīdību pētīta darbos [56,57]. Autori atraduši, ka, pieaugot sārmu metālu hlorīdu saturam šķīdumā, borātu šķīdības izotermas novirzās zemāku koncentrāciju virzienā. Tas ir svarīgi, strādājot ar šo sāļu koncentrātiem šķīdumiem, jo tīru borātu vietā var rasties to maisījumi. Ja šo sāļu daudzums ir ievērojams, var rasties citi borāti. Borātu sintēzes gaita ir atkarīga arī no izejvielu satura šķīdumā, piem., izšķīdinot vienādus izejvielu daudzumus dažādos ūdens daudzumos, citreiz var iegūt kristāliskus savienojumus, bet citreiz tikai amorfas nogulsnes [20].

3. HIDRATĒTO BORĀTJONU UZBŪVE SĀRMZEMJU METĀLU BORĀTOS

Borātanjonu uzbūvei un kristālisko borātu strukturām ir veltīts ļoti daudz literatūras un noteikti ir jāmin šādi darbi [16-18,63,64,72,73,77-83].

Mūsdienu teorijas pamatprincipus par borātjonu uzbūvi kristāliskajos hidratētajos borātos izveidojuši Krists ar Klarku un tie formulēti [63,64]. Tos izsaka sekojošas tēzes:

- 1) Bors ar skābekli veido trīs saites izveidojoties trīsstūrim vai četras saites izveidojoties tetraedram;
- 2) Vairākus bora atomus saturoši anjoni izveidojas savstarpēji savienojoties B-O trīsstūriem un (vai) B-O tetraedriem ar vienu kopīgu O atomu tikai tādā veidā, ka veidojas kompakts salīņu grupas;
- 3) Hidratētos poliborātos protonēties spējīgie O atomi tiek

protonēti šādā secībā: brīvi O^{2-} joni, kas pāriet OH^- jonus, O atomi B-O tetraedros, O atomi B-O trisstūros, brīvi OH^- joni, kas veido H_2O molekulas;

4) Saliņu grupas var polimerizēties dažādos veidos izdaloties ūdens molekulām. Šo procesu var pavadīt B-O saišu saraušana polianjona iekšienē;

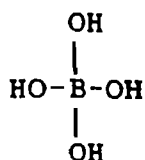
5) Kompleksie poliborātijoni var modificēties ar blakusķēdēm;

6) Izolētas B(OH)₃ grupas vai to polimēri var eksistēt līdzās citiem anjoniem.

Strukturformulās bora atomu ar koordinācijas skaitli 3 apzīmē ar B₍₃₎, bet ar 4 ar B₍₄₎. Tālāk tiks apskatīta svarīgāko borātijonu uzbūve, kuri atrasti sārmezņu metālu borātos.

3.1. MONOBORĀTJONI

Monoborātanjonu struktūrvienībā ir tikai viens B atoms. No tiem sārmezņu metālu borātos visbiežāk sastopams ir tetraedriskais $[B(OH)_4]^-$ jons. Šis salas veida anjons, skat. 3.1.att., ir atrasts Ba 114, Ba 115, Ca 11n (n= 4,6) u.c. vismaz 30 dažādos sintētiskajos un dabiskajos borātos. Tas ir arī sārņu metālu borātos, vairākos smago metālu borātos un arī tādus borātu minerālos, kuri satur vēl citus anjonus.

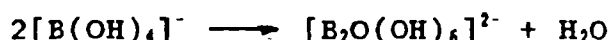


3.1. attēls. Monoborātijons $[B(OH)_4]^-$.

3.2. DIBORĀTJONI

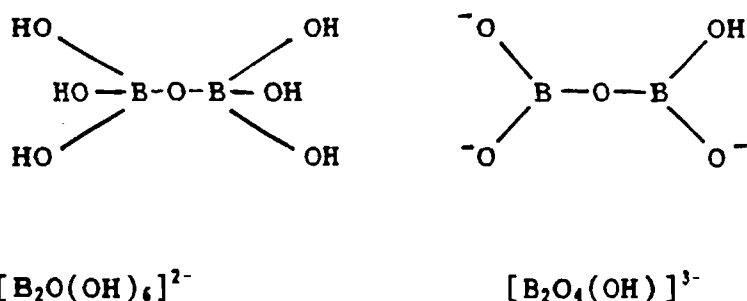
Diborātanjona pamatvienībā ir divi bora atomi. Sārmzemju metālu borātos ir zināmi šādi diborātjoni:

1) Salas veida diborātjons $[B_2O(OH)_6]^{2-}$, skat. 3.2.att., izveidojas savienojoties diviem $B_{(T)}$ ar vienu kopīgu virsotnes O atomu, ko pavada starpmolekulāra ūdens molekulas izdalīšanās:



Tas atrasts minerālos pinoītā Mg 113 un pentahidroborītā Ca 115.

2) Savukārt, savienojoties divien izolētiem B-O trīsstūriem caur vienu kopīgu virsotnes skābekļa atomu, veidojas salas veida $[B_2O_4(OH)]^{3-}$, skat. 3.2.att., t.s. "piroborātjons". Tas rentgenogrāfiski pierādīts ašarītā Mg 211 u.c. savienojumos.



3.2. attēls. Diborātjoni.

3.3. TRIBORĀTJONI

Triborātanjona pamatvienībā ir trīs bora atomi. To raksturīgais struktūrelements ir sešlocekļu B-O cikls, kuru veido B-O trīsstūri un (vai) tetraedri ar kopīgu skābekļa atomu palīdzību savstarpēji saistoties dažādās kombinācijās. Pazīstami trīs galvenie salas veida triborātjoni, kuros no $B_{(\Delta)}$ pakāpeniski

pāriet uz $B_{(T)}$.

1) $[B_3O_3(OH)_4]^-$ veidots no diviem $B_{(\Delta)}$ un viena $B_{(T)}$, skat. 3.3.att. Sārmzemju metālu borātos nav konstatēts, bet atrasts minerālā $Na[B_3O_3(OH)_4]$.

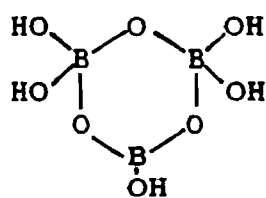
2) No viena $B_{(\Delta)}$ un diviem $B_{(T)}$ izveidots $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, skat. 3.3.att., kas ir viens no visbiežāk sastopamajiem borātanjoniem dažādos minerālos un sintētiskajos borātos, piem., inderitā un kurnakovitā Mg 23.15, injoitā Ca 23.13, meijerfofferitā Ca 237, kā arī kalcija-magnija borātos, piem., inderboritā MgCa 113.11.

3) Trīs $B_{(T)}$ veido salas veida triborātjonu $[B_3O_3(OH)_6]^{3-}$, skat. 3.3.att., kurš sastopams minerālā nifontovitā Ca 11.8/3, kura struktūrformula ir $Ca_3[(B_3O_3(OH)_6)_2 \cdot 2H_2O]$.

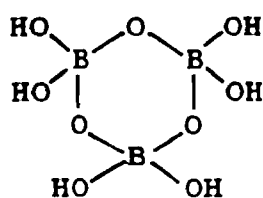
4) Aizvietojojot pēdējā borātanjonā vienas OH grupas udeņradi ar vēl vienu $B_{(T)}$, t.i. ar $B(OH)_3$ grupu, iegūst triborātjonu ar sānu ķēdi $[B_3O_3(OH)_5OB(OH)_3]^{4-}$, skat. 3.3.att., kurš sastopams minerālā urālboritā Ca 112 - $Ca_2[B_3O_3(OH)_5OB(OH)_3]$.

No šiem trim pilnīgi hidratētajiem salas veida triborātjoniem, tiem iekšmolekulāri vai starpmolekulāri zaudējot ūdens molekulas, iegūst sarežģītākas struktūras:

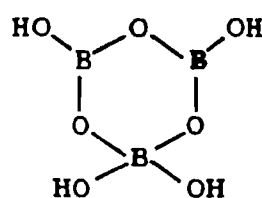
5) No $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ izdaloties vienai ūdens molekulai izveidojas bieži sastopams ķēdes veida²⁻triborātjons $[B_3O_4(OH)_3]^{2-}$, skat. 3.3.att., kurš ir atrasts hidroboracitā MgCa 1136 un kolemanitā Ca 235, stroncija borātos un modificētā veidā arī borsilikātos.



$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$

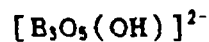
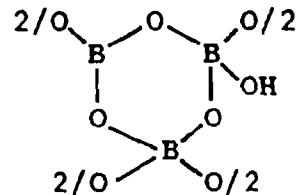
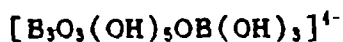
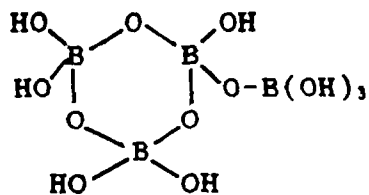
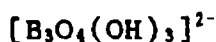
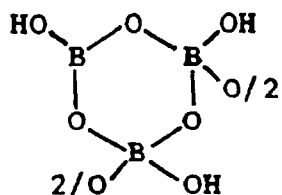


$[B_3O_3(OH)_6]^{3-}$



$[B_3O_3(OH)_4]^-$

3.3. attēls. Triborātjoni.



3.3. attēla turpinājums. Triborātjoni.

6) Zaudējot vēl vienu ūdens molekulu, rodas fabianītā Ca 231 atrastais slāņveida borātjons $[B_3O_5(OH)]^{2-}$, skat. 3.3.att.

7) Par vēl vienu $[B_3O_5(OH)]^{2-}$ atvasinājumu var uzskatīt daļēji hidratēto salas veida $[B_3O_4(OH)_4]^{3-}$. Šāds anjons ir minerālā solongoitā $Ca_2[B_3O_4(OH)_4]Cl$.

3.4. TETRABORĀTJONI

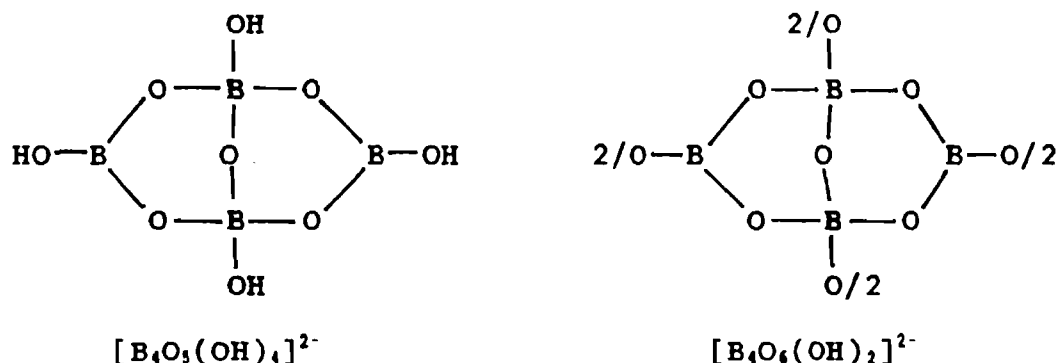
Tetraborātjonu struktūras pamatmotīvs ir divi sešlocekļu cikli ar diviem kopīgiem bora un vienu kopīgu skābekļa atomu.

1) Pazīstamākais no tiem ir salas veida jons $[B_4O_5(OH)_4]^{4-}$, skat. 3.4.att., kura sastāvā ir divi $B_{(\Delta)}$ un divi $B_{(T)}$. Šis tetraborātjons ir borakā, kuram pirmajam no borātu minerāliem tika izpētīta struktūra. Šāda tetraborātjona eksistence pierādīta arī Mg 129 un visās līdz šim atšifrētajās oktaborātu struktūrās.

2) No diviem $B_{(\Delta)}$ un diviem $B_{(T)}$ sastāv arī daļēji atūdeņotais, salas veida tetraborātjons $[B_4O_7(OH)_2]^{4-}$, kurš ir piem., minerālā roveltā $Ca_2Mn_2(OH)_4[B_4O_7(OH)_2]$.

3) Polimerizējoties salas veida tetraborātjoniem iegūst ķēdes veida tetraborātjonus, piem., no $[B_4O_5(OH)_4]^{4-}$ veidojas $[B_4O_6(OH)_2]^{2-}$. Sārmzemju metālu borātos šāds anjons nav atrasts, bet tas ir minerālā kernītā Na 124 un vairākos citos sārmu

metālu borātos. Tetraborātjoni var dažādi polimerizēties. Atšķirībā no triborātjonu polimerizācijas, šajā gadījumā vēl var notikt B-O ķēžu saraušana un jaunu B-O ķēžu izveidošanās. Tas prasa lielu enerģijas patēriņu, tāpēc, piem., boraku grūti pārvērst kernītā.



3.4.attēls. Tetraborātjoni.

3.5. PENTABORĀTJONI

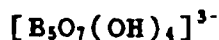
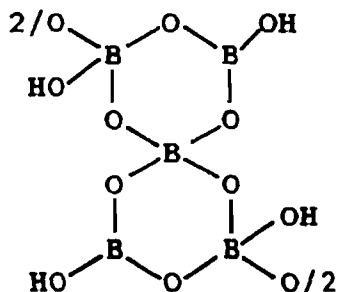
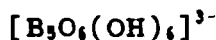
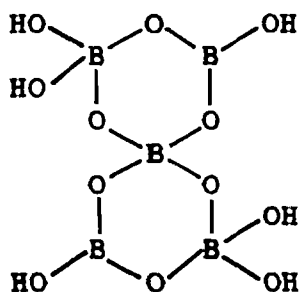
Ari pentaborātjoni ir vieni no visplašāk izplatītākajiem borātanjoniem borātu minerālos un sintētiskajos savienojumos. Tiem raksturīga liela daudzveidība. Pentaborātjons satur divus sešlocekļu bora-skābekļa atomu ciklus, kuri savā starpā saistīti ar vienu $B_{(T)}$ atomu.

- 1) No salas veida pentaborātjoniem pazīstamākais ir $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$, skat. 3.5. att., kurš sastāv no diviem $B_{(A)}$ un trim $B_{(T)}$. Borātjons ir pilnīgi hidratēts. Šāds anjons ir minerālā uleksītā NaCa 125.16 un, iespējams, arī analogā stroncija savienojumā.
- 2) Atšķēloties vienai ūdens molekulai no minētā pentaborātjona, izveidojas ķēdes veida pentaborātjons $[B_5O_7(OH)_4]^{3-}$, skat. 3.5.att., kurš atrasts minerālā probertītā NaCa 125.10.

3) Modificētā veidā pieminētais ķēdes veida pentaborāts jons sastopams minerālā kaliboritā KMg 14.12.19, $HKMg_2[B_5O_7(OH)_3OB(OH)_2] \cdot 4H_2O$, kur caur vienu ar $B_{(T)}$ atomu saistītajiem O atomiem ir piesaistīta $B(OH)_3$ sānu ķēde.

4) Atšķēloties divām ūdens molekulām no salas veida pentaborāts jona, rodas slāņveida pentaborāts jons, kurš sastāv no diviem $B_{(\Delta)}$ un trim $B_{(T)}$, ar formulu $[B_5O_6(OH)_2]^{3-}$. Tāds jons atrodas minerālā heidornītā, arī sārmu metālu borātos, bet modificēts ar silīcija un bora sānu ķēdēm - bāriju saturošajā bora minerālā garrelsītā $NaBa_3Si_2B_7O_{16}(OH)_4$ [24].

5) Minerālos goerītā Ca 135 un vitčītā Sr 4.11.7 līdzās slāņveida pentaborāts joniem $[B_5O_6(OH)]^{2-}$ atrodas brīvas izolētas $B(OH)_3$ molekulas un šo savienojumu uzbūve ir $Ca[B_5O_6(OH) \cdot B(OH)_3] \cdot 3H_2O$ un $Sr_2[B_5O_6(OH)]_2 \cdot B(OH)_3 \cdot H_2O$. Šajā pentaborāts joni ir divi $B_{(T)}$ un trīs $B_{(\Delta)}$.



3.5. attēls. Pentaborāts joni.

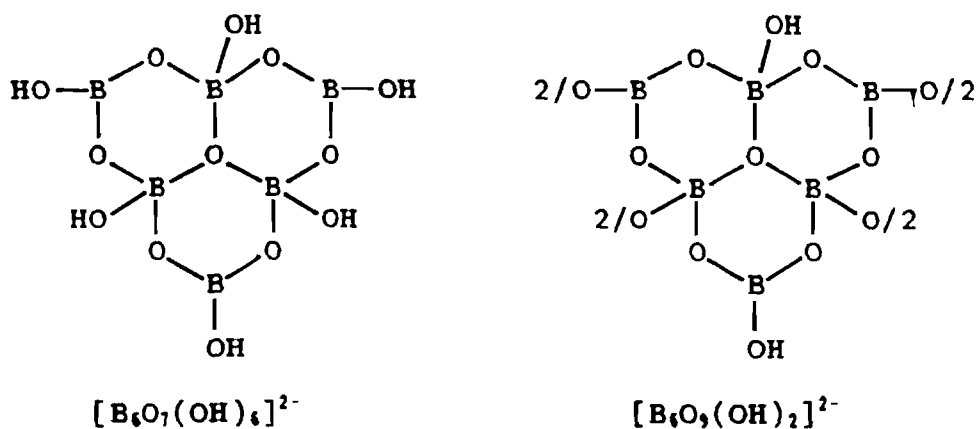
3.6. HEKSABORĀTS JONI

1) Heksaborāts joni veidoti no trīs sešlocekļu B-O cikliem ar vienu kopīgu virsotni, kurā atrodas skābekļa atoms trigonālā koordinācijā. Salas veida heksaborāts joniem $[B_6O_7(OH)_6]^{1-}$ no sešiem

bora atomiem trīs ir $B_{(\Delta)}$ un trīs $B_{(T)}$, katram B-O tetraedram abās pusēs atrodas B-O trīsstūri. Anjonam ir trigonāla simetrija, skat. 3.6. att. Šis borātanjons ir ļoti daudzos magnija minerālos, piem. makallisteritā $[Mg(H_2O)_4B_6O_7(OH)_6] \cdot 7H_2O$, sintētiskajos Mg 135, Mg 136 un Mg 137, kā arī minerālos aksaitā, rivadavitā, arī daudzos dzelzs, niķeļa un kobalta u.c. borātos. Iespējams, ka šāds anjons ir arī bārija heksaborāta Ba 137 borātanjona.

2) Zaudējot vienu ūdens molekulu, šis salas veida borātanjons pārvēršas ķēdes veida heksaborātanjonā $[B_6O_7(OH)_4]^{2-}$. Tāds anjons ir minerālā aristarainitā $Na_2Mg[B_6O_7(OH)_4] \cdot 4H_2O$. Atsevišķos posmus savā starpā savieno O atoms, kurš saistīts ar viena posma $B_{(\Delta)}$ un otra posma $B_{(T)}$.

3) Šādiem ķēķveida polianjoniem polikondensējoties par slāņveida struktūrām ar elementārposmu $[B_6O_9(OH)_2]^{2-}$, skat. 3.6. att., iegūst minerālos nobleitā $Ca[B_6O_9(OH)_2] \cdot 3H_2O$ un tanellitā $Sr[B_6O_9(OH)_2] \cdot 3H_2O$ sastopamos borātanjonus.



3.6. attēls. Heksaborātanjoni.

II. EKSPERIMENTĀLĀS DARBA METODES

1. IZMANTOTĀS VIELAS

Pētījumiem izmantoto borskābi, bārija hidroksīdu, bārija hlorīda kristālhidrātu un nātrijs tetraborāta kristālhidrātu pārkristalizēja pēc atbilstošās metodikas un ar klasiskām analītiskās ķīmijas metodēm noteica to precīzu ķīmisko sastāvu [7,8,58,65].

Titrētos sāļsskābes un nātrijs hidroksīda darba šķīdumus pagatavoja no koncentrētiem to šķīdumiem atšķaidot līdz apmēram 0,1 M koncentrācijai HCl un 0,15 M NaOH. Precīzu to koncentrāciju noteica par standartvielu izmantojot svaigi pārkristalizētu borāku atbilstoši literatūrai [7,8]. Nātrijs hidroksīda šķīdums nedrīkst saturēt karbonātu piemaisījumus, lai no tiem atbrīvotos, 0,1 M šķīdumu gatavoja no koncentrēta nātrijs hidroksīda šķīduma, kurā nātrijs karbonāta šķīdība ir niecīga. Šī šķīduma pagatavošanai izmantoto destilēto ūdeni ilgstoši vārīja, lai atbrīvotos no izšķīdušās ogļskābās gāzes. Lai saistītu iespējamus nātrijs hidroksīda darba šķīdumā esošos karbonātjonus, tam pievienoja kristālisku bārija hlorīdu - 1 g uz katru šķīduma litru. Karbonātjoni izgulsnējas BaCO₃ veidā, bet šķīdumā palikušie bārija un hlorīdjoni analizēm netraucē. No gaisā esošās CO₂ nātrijs hidroksīda šķīdumu aizsargāja ar kalcijs hlorīda caurulīšu, kas pildītas ar natronkaļķiem, palīdzību.

Darbā izmantotos indikatoru un dažādu citu reaģentu šķīdumus pagatavoja pēc klasiskām darba metodēm.

2. SINTEŽU VEIKŠANA

Sistēmas $BaO-B_2O_3-H_2O$ šķīdības izotermu noteica $25,0 \pm 0,1$ C temperatūrā. Pētījumus veica bumbierveida vai apaļkolbās ar tilpumu no 50 līdz 500 ml, kuras vajadzīgās temperatūras nodrošināšanai ievietoja termostatējamajās KL-4 un KL-8 vai līdzīga tipa ūdens vannās, bet pie $25^\circ C$ arī izotermiskajā istabā [6]. Atsevišķos gadījumos, ja precīza temperatūras ievērošana nebija ļoti svarīga, piem., pārvēršanas reakcijās, sintēzes veica istabas temperatūrā.

Kristalizācijas procesu novēroja ar mikroskopa palīdzību, izmantojot no 60 līdz 100 reizēm lielu palielinājumu. Parasti, salejot izejvielu šķīdumus, radās baltas, amorfas nogulsnes, kuras aizņem lielu tilpumu. Veidojoties bārija diborātam un saliktajiem bārija borātiem, tās vienas līdz trīs dienu laikā pārkristalizējas par lieliem, labi veidotiem baltiem vai caurspīdīgiem kristāliem. Bārija heksaborāta un dibārija heksaborāta gadījumā tās lēnām pārvēršas smalkā baltā pulverī, kura kristālu forma mikroskopā nav atšķirama. Tā kā kristalizācija ir heterogēns process, tad tās ātrums palielinās, šķīdumus maisot. Izmantoja dažāda tipa mehāniskos vai magnētiskos maisītājus, citreiz pietika ar sintēžu sastāvu regulāru sakratīšanu. Par sintēzes beigām bieži varēja spriest vizuāli ar mikroskopa palīdzību, jo nebija vairs redzama amorfa fāze. Sintēzes gaitā regulāri analizēja šķidrās fāzes paraugus, nosakot tajos bora oksīda un sārmu metālu oksīda vai amonjaka saturu. Kad bora oksīda un sārmu metālu oksīda vai amonjaka saturs šķidrājā fāzē ilgstoši nemainījās, uzskatīja, ka līdzsvara stāvoklis ir iestājies. Iegūto cieto fāzi filtrēja,

kvantitatīvi noteikt ar pietiekamu precizitāti, titrējot ar NaOH indikatora α -naftolftaleīna vai fenolftaleīna klātbūtnē. Mannīta vietā var izmantot arī glicerīnu, fruktozi vai invertcukuru. Mannīta lielākā priekšrocība ir tā, ka to pievieno cietā veidā, kas ir būtiski, jo tilpuma palielināšana izsauc kompleksās skābes sabrukšanu. Lai nobīdītu līdzsvaru tiešās reakcijas virzienā, mannītu pievieno apmēram 2 reizes lielā pārākumā salīdzinot ar teorētisko [3].

Līdz ar to borāta parauga analīzes gaita ir sekojoša: apmēram 0,2 g lielu precīzu borāta iesvaru titrē ar sālsskābes šķīdumu indikatora metilsarkanā klātienē līdz tā krāsas maiņai no sarkanas uz dzeltenu (pH 4,2 - 6,2). Stehiometriskais punkts jānosaka ar maksimāli lielu iespējamo precizitāti. Ja šķīdums šeit nav pilnīgi neitralizēts, vēlāk iegūst ievērojami samazinātus, bet, ja ir pārtitrēts, tad ievērojami paaugstinātus borskābes noteikšanas rezultātus. Analīzei pievieno apmēram 2 g D-mannīta un titrē ar NaOH α -naftolftaleīna klātbūtnē līdz indikatora krāsas pārejai uz zaļu, kura, pievienojot nākošo mannīta porciju, nemainās. Šādi iegūtos rezultātus pārrēķina uz metāla oksīda vai amonija jonu un B₂O₃ masas daļu. Borskābes noteikšanu šādā veidā netraucē stipras bāzes un skābes, jo tās iespējams precīzi neitralizēt, bet traucē vājas skābes un to sāļi, piem. ogļskābe un karbonāti, kā arī vājas bāzes, piem, amonjaks. Pēdējais ir būtiski, jo daļa pētījumu tika veikti amonija borātu sistēmā, kā arī analizēti amonija borāti. Kvantitatīvi dati par amonjaka ietekmi uz borskābes noteikšanas precizitāti literatūrā netika atrasti.

Amonjaka ietekme uz borskābes noteikšanas precizitāti izpētīja, pievienojot pie zināmiem borskābes iesvariem noteiktus

amonjaka ūdens šķīduma daudzumus un uzņemot titrēšanas līknes ar pH-metru. Atrada, ka, palielinoties pievienotajam amonjaka saturam analizējamajā šķīdumā, samazinās titrēšanas līknes lēciena lielums un ar indikatora palīdzību nav iespējama precīza stehiometriskā punkta noteikšana [82]. Tāpēc amonija borātu un to šķīdumu analizēs ar pH-metra palīdzību uzņēma titrēšanas līknes. Līkņu grafiskā apstrāde ļauj noteikt stehiometrisko punktu ar pietiekamu precizitāti.

Analizēmt šķidro fāzi, būtisku izmaiņu nav.

Borātu paraugos ūdens saturu noteica izkarsējot to iesvarus tīģeļkrāsnī 600 - 700°C temperatūrā līdz konstantai masai. No amonija-bārija borātiem izgaist arī amonjaks. Bora oksīda gaistamību sārmezemju metālu oksīdu klātbūtnē šajā temperatūrā var neievērot [9]. Amonija jonu saturu amonija-bārija borātos noteica atdestilējot amonjaka veidā un uztverot to sāļsskābes šķīdumā atbilstoši literatūrai [65]. Bārija saturu amonija-bārija borātos noteica gravimetriski izgulsnējot bārija sulfāta veidā atbilstoši [65].

4. FIZIKĀLI ĶĪMISKIE PĒTĪJUMI

Cieto borātu blīvumu noteica ūdens termostātā 25,0±0,1°C temperatūrā pēc [81] metodikas. Kā indiferento šķīdumu izmantoja svaigi pārdestilētu ksilolu, kura blīvumu arī noteica eksperimentāli tādos pašos apstākļos.

Savienojumu termogravimetriskās līknes uzņēma ar derivatogrāfa Q-1500 D gan dinamiskajā, gan kvaziizotermiskajā režīmā. Dinamiskajā režīmā karsēšanas ātrums 5 un 10 grādi minūtē, keramiskie tīģeļi, karsēšanas maksimālā temperatūra līdz 1000°C,

indiferentais etalons - izkarsēts Al_2O_3 , iesvari 100 - 200 mg, svaru jutība 50 - 100 mg. Kvaziizotermiskajā režīmā sadalīšanās ātrums no 0,3 līdz 1,0 mg/minūtē, iesvars - 100 mg, jutība 50 mg, keramiskie tiģeļi.

Rentgenogrammas uzņemtas uz ДРОН-2.0 un ДРОН-3.0 ar pulvera metodi. Vara anods ar K_{α} līniju $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, niķeļa filtrs 0,02 mm. Uzņemšanas ātrums 1° minūtē. Savienojumu rentgenogrammu identificēšanai izmantoja literatūras [9, 13, 61] datus. Ba 115 rentgenstruktūranalīze veikta sadarbībā ar Maskavas Universitāti. Tā izdarīta ar difraktometru "СИНТЕКС Р1". Mo K_{α} starojums. Skanēšanas ātrums 6-24 grādi minūtē. Struktūras aprēķiniem izmantots programmu komplekss E-XLT un DIFABS.

pH vērtības šķidrājai fāzei noteiktas ar pH metru pH-673.M ar stikla un sudraba/sudraba hlorīda elektrodiem.

Borātu infrasarkanās absorbcijas spektri uzņemti ar UR-20 palīdzību. Paraugi presēti KBr tabletēs. Spektru interpretācijai un salīdzināšanai izmantoja literatūru [9, 61, 83-85, 90].

Atsevišķu bārija borātu sorbcijas īpašības pētīja doc. R. Bumaņa vadībā ar [87] aprakstīto iekārtu.

III. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

1. NEKRISTĀLISKĀ BĀRIJA BORĀTA SINTĒZE

Nekristāliskais bārija borāts šajā darbā apskatīts divu iemeslu dēļ. Pirmkārt, to var viegli un ātri sintezēt, un, otrkārt, no tā ērti pārvēršanas reakcijās iegūt dažādus kristāliskus gan vienkāršus, gan saliktus bārija borātus, apstrādājot to ar tādu sārnu metāla borāta vai amonija borāta šķīdumu, kura ķīmiskais sastāvs atrodas sintezējamā borāta kristalizācijas laukā.

Parasti nekristālisko bārija borātu iegūst, salejot noteiktās attiecībās nātrija tetraborāta šķīdumu ar bārija hlorīda šķīdumu un iegūtās amorfas nogulsnes ātri nofiltrējot. Bārija hlorīda vietā var izmantot arī citus šķīstošus bārija sāļus, bet nātrija tetraborāta vietā šķīdumu, kurā izšķīdināta borskābe un nātrija vai kālija hidroksīds molārajās attiecībās viens pret četri. Amorfa bārija borāta sintēzē izdevīgi ir tas, ka kā borātajonus saturošo šķīdumu var izmantot arī dažāda sastāva atsāļņu šķīdumus, kuri paliek pāri pēc kristālisko bārija borātu sintezēm un citiem mērķiem praktiski nav izmantojami.

Eksperimentāli tika pētīts, vai iegūtā nekristāliskā bārija borāta sastāvs ir atkarīgs no izmantotā sārnu metāla borāta šķīduma sastāva. Pētījumiem izmantoja 0,2 M borskābes un nātrija hidroksīda šķīdumus, kurus sajauca dažādās attiecībās, skat. 1.1. tabulu.

Amorfs bārija borāts izgulsnējās tad, ja borskābes molārā attiecība pret nātrija hidroksīdu šķīdumā bija no 1,5 līdz 4,0.

1.1.tabula

Nekristāliskā bārija borāta sintēzes reakcijas novērojumi

Nr.	$n_{\text{H}_2\text{BO}_3}/n_{\text{NaOH}}$	Novērojumi
1.	1,0	Dzidrs šķīdums
2.	1,5	Amorfas nogulsnes
3.	2,0	"
4.	3,0	"
5.	4,0	"
6.	5,0	Dzidrs šķīdums

Iegūtās cietās fāzes rentgenogramma norāda, ka viela ir amorfa. Tās ķīmiskās analīzes rezultātus skat. 1.2.tabulā. No tiem redzams, ka, ka iegūtā amorfā borāta Q sākumā pieaug, bet pēc tam praktiski nemainās. Tas saskan ar literatūras [66] datiem par nekristāliskā kalcija borāta pētījumiem.

1.2.tabula.

Nekristāliskā bārija borāta ķīmiskais sastāvs

Nr.	BaO, %	B ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	Σ, %	Q
2.	44,58	31,14	23,50	99,22	1,54
3.	45,06	32,33	22,00	99,39	1,58
4.	45,05	34,68	21,95	101,68	1,69
5.	44,74	34,29	19,40	98,43	1,69

Piezīme. Paraugu numerācija atbilst 1.1. tabulai.

Parasti pārvēršanas reakcijās izmantoto amorfo bārija borātu sintezēja pēc sekojoša priekšraksta: 450 ml destilēta ūdens izšķīdināja 76 g kristāliska nātrijs tetraborāta. Atsevišķi karsējot 50 ml ūdens izšķīdināja 24 g kristāliska bārija hlorīda. Karstus šķīdumus salēja kopā, izveidojās baltas,

amorfās nogulsnes, kuras aizņem lielu tilpumu. Šķidumu atdzesēja, filtrēja un nogulsnes mazgāja uz filtra ar destilētu ūdeni. Vielu žāvēja istabas temperatūrā starp filtrpapīra loksnēm. Preparāta ķīmiskās analīzes rezultāti bija šādi (masas daļās, %): BaO - 44,3; B₂O₃ - 35,0; H₂O - 21,1; Σ - 100,4; Q - 1,7. Tas atbilst savienojuma vienkāršākajai stehiometriskajai formulai BaO·1,7B₂O₃·4,0H₂O.

Sintezējot amorfo bārija borātu jāņem vērā arī tas, ka tā izgulsnēšanas reakcija šādos apstākļos nekādā gadījumā nav ķīmiskajā līdzsvarā. Tāpēc iegūtās amorfās vielas sastāvs katru reizi var būt atšķirīgs, piem., tas ir atkarīgs no tā, pēc cik ilga laika no izejvielu sajaukšanas brīža cietā fāzē tiek filtrēta. Paraugos mainās gan bora oksīda, gan bārija oksīda, gan arī ūdens saturs. Tādēļ katram amorfā bārija borāta paraugam jāveic pilna ķīmiskā analīze. Tā, piem., pēc dotā priekšraksta sajaukta, bet filtrēta tikai pēc dažām stundām, bārija borāta ķīmiskās analīzes rezultāti bija sekojoši (masas daļās, %): BaO - 42,36; B₂O₃ - 34,46; H₂O - 23,57; Σ - 100,39; Q - 1,79. Tā sastāvu apraksta formula BaO·1,79 B₂O₃·4,80H₂O.

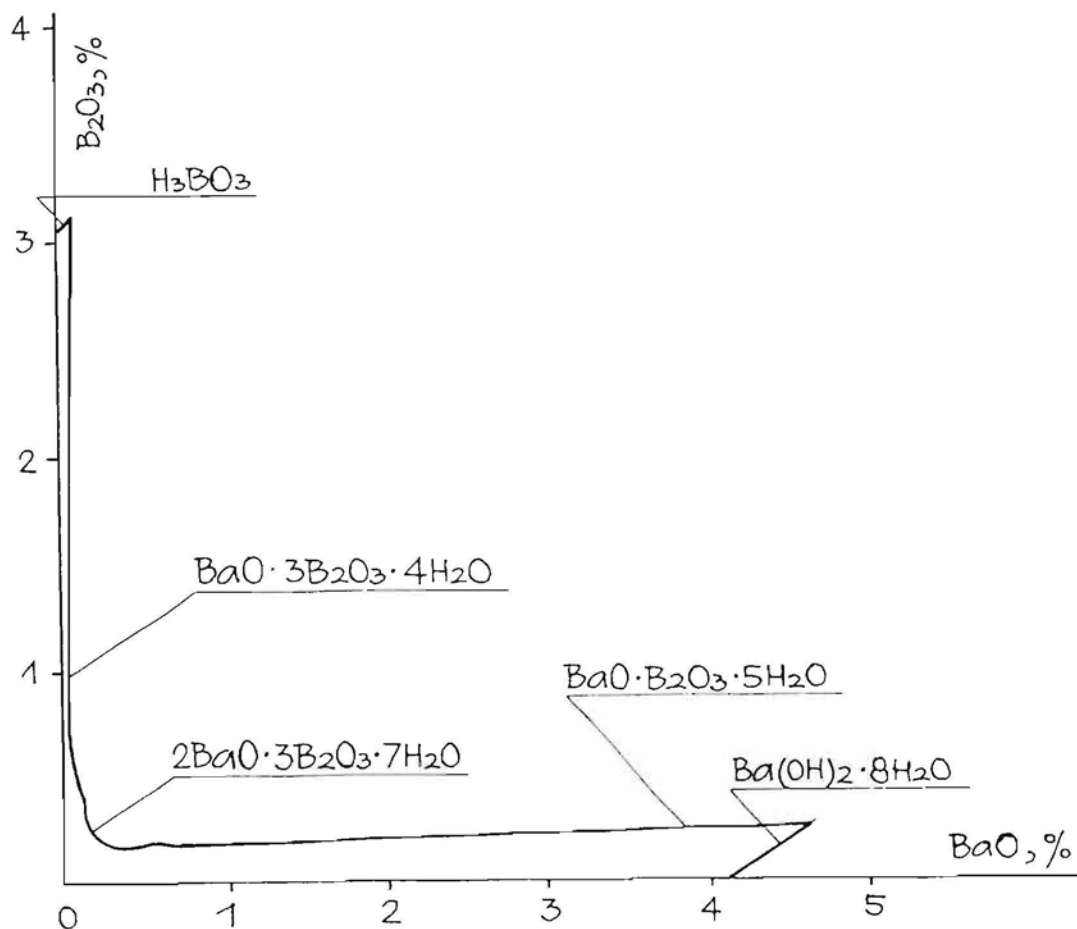
Nekristāliskā bārija borāta sintēzes gaitā notiekošās šķidrās fāzes sastāva izmaiņas var aprakstīt ar kristālisko borātu sintēzēs izmantotajām aprēķinu formulām. Izrēķinātais teorētiskais šķidrās fāzes beigu sastāvs kļūdu robežās sakrīt ar eksperimentāli noteikto.

2. SISTĒMA BaO - B₂O₃ - H₂O

Augšminētā sistēma, spriežot pēc literatūras datiem, 30°C temperatūrā ir pētīta divreiz. Taču starp abu autoru datiem ir

būtiskas atšķirības gan cieto fāzu skaita un nomenklatūras ziņā, gan to šķīdības skaitliskajās vērtībās. Tā Sbordži [17], bez borskābes un bārija hidroksīda, cietajā fāzē 30°C vēl atradis bārija diborātu $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ (Ba 114) un bārija heksaborātu $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ (Ba 137). Savukārt Karibjans ar līdzautoriem 30°C līdzās borskābei un bārija hidroksīdam [45] vēl uzrāda trīs borātus: bārija diborātu $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ (Ba 114); dibārija heksaborātu $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$ (Ba 236) un bārija heksaborātu $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ (Ba 134).

Mēs eksperimentāli noteicām šīs sistēmas šķīdības izoterma 25,0±0,1°C temperatūrā. Cietajā fāzē ir pieci stabili savienojumi: borskābe, bārija hidroksīds un trīs borāti: bārija heksaborāts $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ (Ba 134), dibārija heksaborāts $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$



2.1.attēls. Sistēmas BaO - B₂O₃ - H₂O šķīdības izoterma 25°C.

2.1.tabula

Sistēmas BaO - B₂O₃ - H₂O šķīdības izoterma 25°C

Nr.	Šķidrā fāze			Cietā fāze
	BaO, %	B ₂ O ₃ , %	Q	
1.	-	3,02		H ₃ BO ₃
2.	0,013	3,09	524	"
3.	0,024	3,11	285	H ₃ BO ₃ + Ba 134
4.	0,025	2,56	224	Ba 134
5.	0,025	2,09	184	"
6.	0,025	1,84	162	"
7.	0,022	1,51	151	"
8.	0,024	1,47	135	"
9.	0,022	1,33	123	"
10.	0,025	0,97	85	"
11.	0,032	0,97	68	"
12.	0,043	0,54	28	"
13.	0,049	0,41	18	Ba 134 + Ba 237
14.	0,051	0,32	14	Ba 237
15.	0,051	0,31	13	"
16.	0,19	0,20	2,3	"
17.	0,40	0,18	0,99	"
18.	0,44	0,20	1,00	Ba 237 + Ba 115
19.	0,49	0,19	0,85	Ba 115
20.	0,74	0,19	0,57	"
21.	1,31	0,19	0,32	"
22.	2,60	0,23	0,19	"
23.	3,92	0,22	0,12	"
24.	4,65	0,22	0,10	Ba 115 + Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O
25.	4,21	0,04	0,02	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O
26.	4,09	-	-	"

(Ba 237) un bārija diborāts $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ (Ba 115), skat. 2.1.tabulu un 2.1.attēlu.

2.1. Bārija heksaborāts

Bārija heksaborāta kristalizācijas zars sistēmā $BaO-B_2O_3-H_2O$ 25°C atrodas šķīdības izoterma skābajā daļā. Tā saskares punkta ar borskābes kristalizācijas zaru šķidrās fāzes koordinātes ir 0,024% BaO un 3,11% B_2O_3 . Bārija heksaborāts ir stabils, ja līdzsvara šķidrās fāzes Q skaitliskās vērtības ir no 285 līdz 18. Tam atbilst šķīduma pH vērtības no 5,9 līdz 7,6. Ar dibārija heksaborāta kristalizācijas zaru tas robežojas pie 0,049 % BaO un 0,41 % B_2O_3 šķidrājā fāzē. Bārija heksaborāts izveidojas sīka, balta, pēc ārējā izskata amorfa pulvera veidā. Arī mikroskopiskie novērojumi neļauj atšķirt kristālu formu. Iegūtā bārija heksaborāta sastāvs pēc ķīmiskās analīzes rezultātiem atbilst formulai $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$, skat. 2.2.tabulu. Acimredzot, tieši šo bārija heksaborāta kristālhidrātu jāuzskata par stabilo līdzsvara fāzi, nevis Šbordži [17] iegūto Ba 137. Arī literatūras [3,42] dati to netieši apliecina, jo pārējie hidrāti no ūdens šķīdumiem ir iegūti tos izdalot tūlīt pēc to izveidošanās, nevis sagaidot līdzsvara stāvokļa iestāšanos.

2.2.tabula

Bārija heksaborāta ķīmiskais sastāvs

Nr.	BaO, %	B_2O_3 , %	H_2O , %	Q	Σ , %	Piezīmes
1.	34,8	47,6	18,1	3,01	100,5	
2.	35,2	48,1	17,5	3,01	100,8	
3.	34,9	47,4	17,9	2,99	100,2	
4.	34,8	48,2	17,6	3,05	100,6	
5.	35,0	47,1	18,0	2,97	100,1	
6.	35,1	49,3	15,4	3,09	99,8	
7.	35,31	48,10	16,59	3,00	100,00	Teorētiski

2.2. Dibārija heksaborāts

Uz sārmaināko šķīdumu pusi bārija heksaborāta kristalizācijas zars savienojas ar dibārija heksaborāta $2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristalizācijas zaru. Šis savienojums, kuru mēs pirmo reizi ieguvām amonija borātu šķīdumos, šajā sistēmā ir stabila līdzsvara fāze un veidojas, ja šķidrās fāzes Q ir robežās no 18 līdz 1,0. Tam atbilst pH vērtības no 7,6 līdz 11,3. Tā kristalizācijas zars tālāk savienojas ar bārija diborāta kristalizācijas zaru pie 0,44 % BaO un 0,20 % B_2O_3 liela satura šķidrājā fāzē. Tāpat kā bārija heksaborāts, arī dibārija heksaborāts veidojas balta pulvera veidā. Rentgenogramma rāda, ka viela ir kristāliska. Savienojuma ķīmiskās analīzes rezultātus skat. 4.7.tabulā. Darbā [17] šis izoterms posms vispār nav atzīmēts. Atšķirībā no literatūras [45] datiem, mūsu iegūtā savienojuma formulvienībā ir par 1 molu H_2O vairāk. Tas varētu būt divu iemeslu dēļ: mūsu eksperimenti tika veikti 25°C temperatūrā, bet [45] autori strādājuši pie 30°C . Zināms, ka, pazeminoties temperatūrai, ūdens saturs borātos, tāpat kā arī daudzos citos savienojumos, bieži pieaug. Vēlāk gan šis pieņēmums neapstiprinājās, jo savienojums Ba 237 ir cietā stabila līdzsvara fāze šajā sistēmā arī 50°C temperatūrā. Atšķirības starp mūsu un [45] datiem izskaidrojamas tā, ka šo autoru darbos [23,45] nav sasniegts sistēmas līdzsvara stāvoklis. Jau Nikolajevs [2] norādīja, ka sarežģītās borātu sistēmās, pat šķīdumus nepārtraukti maisot, līdzsvars neiestājas pat vairāku mēnešu laikā. Turpretī darbā [23] uz līdzsvara iestāšanos gaidīts tikai no 2 līdz 10 dienām.

2.3. Bārija diborāts

Bārija diborāta kristalizācijas zars atrodas starp dibārija heksaborāta un bārija hidroksīda kristalizācijas zariem. Bārija diborāts veidojas plašā BaO satura intervālā šķidrājā fāzē no 0,44 % līdz 4,65 %, toties B₂O₃ satura izmaiņas ir daudz niecīgākas - tikai no 0,20% līdz 0,22% izejot caur minimumu 0,19%. Šajos šķīdumos Q ir robežas no 1,0 līdz 0,1, bet pH lielāks par 10,8. Atšķirībā no literatūras [23,45], iegūtais bārija diborāta ķīmiskais sastāvs atbilst formulai BaO·B₂O₃·5H₂O, skat. 3.8.tabulu. Acīmredzot palielinātais ūdens saturs savienojumā ir tāpēc, ka pētījumi veikti zemākā temperatūrā. Bārija diborāts veidojas caurspīdīgu vai nedaudz baltu kristālu veidā, kas reizēm var būt no 5 līdz 10 mm lieli, un ir labi piemēroti struktūrpētījumiem.

3. BĀRIJA DIBORĀTU SINTĒZE KĀLIJA BORĀTU ŠĶĪDUMOS

3.1. Bārija diborātu kristalizācijas lauka noteikšana

Kristālisku bārija borātu iegūšanas iespējas, sintezējot tos kālija borātu šķīdumos, tika pētītas galvenokārt 25°C temperatūrā. Kālija borātu šķīdības izoterms konstruēšanai izmantoja literatūras [89] datus. Kālija borātu sistēmā 25°C ir piecas līdzsvarā esošās cietās fāzes: borskābe, kālija dekaborāts K₂O·5B₂O₃·8H₂O (K 158), kālija tetraborāts K₂O·2B₂O₃·4H₂O (K124), kālija diborāts K₂O·B₂O₃·2,5H₂O (K 112,5) un kālija hidroksīds. Pievienojot šai sistēmai bārija jonus, pēc literatūras [9,61] datiem, sagaidāma kristāliska bārija diborāta, bārija

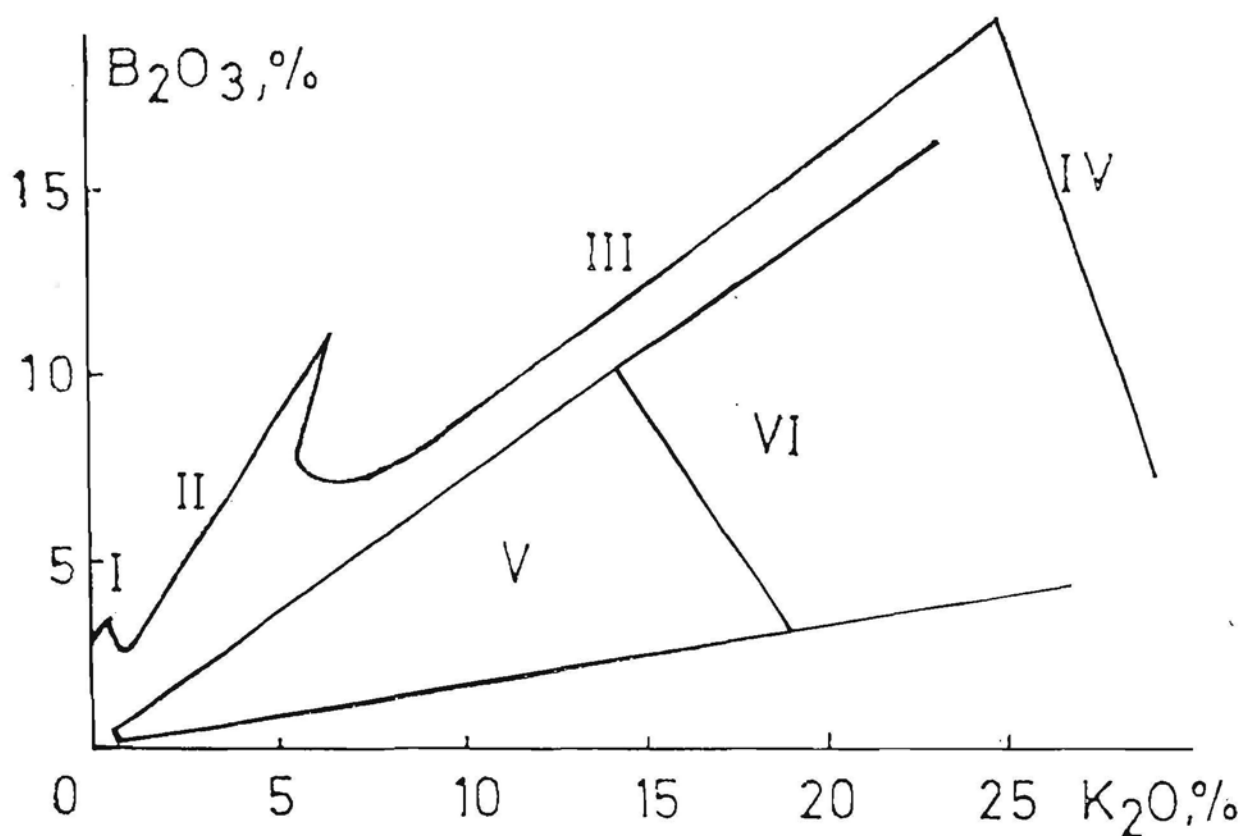
heksaborāta un kālija-bārija oktaborāta izveidošanās.

Priekšmēģinājumos apmaiņas reakcijās starp bārija hlorīda šķīdumu un dažādu sastāvu kālija borāta šķīdumiem ieguva salīdzinoši lielus, labi veidotus bārija diborāta kristālus. Darbā konstatēja, ka, atkarībā no izmantoto kālija borātu šķīdumu sastāviem, izkristalizējušās bārija diborāta ķīmiskais sastāvs atbilst formulām $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ vai $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$. To kristalizācijas lauku robežu noteikšanai izmantoja gan apmaiņas, gan pārvēršanas reakcijas.

Augšējās (ar maksimālo Q vērtību) robežas noteikšanai izmantoja kālija borāta šķīdumus ar $Q = 0.995$ un $Q = 1.050$. Pievienojot nelielus bārija hlorīda daudzumus, pirmajā no tiem vienmēr vienas dienas laikā parādījās bārija diborātam raksturīgie kristāli. Turpretī, izmantojot kālija borāta šķīdumus ar $Q = 1.050$, tīru bārija diborātu neieguva nekad ne pie kādiem $BaCl_2$ daudzumiem un laika intervāliem, skat. 3.1. tabulu. Šajā ziņā $Ba\ 115$ un $Ba\ 114$ īpašības praktiski neatšķiras no kalcijs diborātu $Ca\ 116$ un $Ca\ 114$ īpašībām, kuru kristalizācijas lauku augšējā robeža arī ir pie $Q=1.0$ [9]. Kristalizācijas lauka sārmainās robežas (ar minimālo Q vērtību) noteikšanai izmantoja kālija borāta šķīdumus ar $Q = 0.25$, 0.20 un 0.10 . Tīru kristālisku bārija diborātu ieguva tad, ja beigu sastāva šķidrās fāzes Q ir lielāks par 0.20 . Pie zemākām Q vērtībām iegūst vairāku vielu maisījumu ar $Q < 1.0$. Tātad bārija diborāta kristalizācijas lauka robežas kālija borātu sistēmā $25^\circ C$ ir Q vērtību diapazonā no 1.00 līdz 0.20 . Literatūrā [9,61] norādītā kalcijs diborātu $Ca\ 114$ un $Ca\ 116$ kristalizācijas lauku apakšējā (sārmainā) robeža kālija un nātrijs borātu šķīdumos ir pie $Q=0.50$. Tātad bārija diborātu kristalizācijas lauki ir ievērojami plašāki.

Sādā ziņā tie ir daudz stabilāki par kalciya diborātiem.

Ba 115 kristalizācijas lauks ķīļveidīgi tiecas uz koordinātu sistēmas 0 punktu un kristālisku Ba 115 var iegūt pat tad, ja B_2O_3 un K_2O saturs šķīdumā ir dažas procenta desmitdaļas. Arī šajā ziņā tā kristalizācijas lauks ir plašāks kā pie Ca 116. Acīmredzot šo robežu nosaka Ba 115 šķīdība un tai sekojošā hidrolīze. No eksperimentu datiem izriet, ka šīs robežas koordinātes ir 0,4% K_2O un 0,3% B_2O_3 un 0,2% B_2O_3 un 0,45% K_2O , skat. 3.1.tab. un 3.1.att.



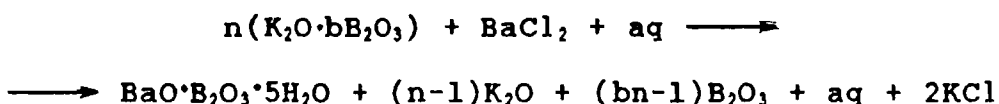
3.1. attēls. Sistēmas K_2O - B_2O_3 - H_2O šķīdības izoterma 25°C un bārija diborāta kristalizācijas lauks. I - IV kristalizācijas zari: I - borskābei; II - kālija dekaborātam $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$; III - kālija tetraborātam $K_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$, IV - kālija diborātam $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2,5H_2O$. V - $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ kristalizācijas lauks, VI - $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ kristalizācijas lauks.

Barija diborāta Ba 115 kristalizācijas lauks
kālija borātu šķīdumos 25°C.

Nr.	Šķidrā fāze			Cietā fāze	
	K ₂ O, %	B ₂ O ₃ , %	Q _a	Q	Viela
1.	0,4	0,3	1,00	1,05	Ba 115+ amorf.
2.	0,6	0,4	0,98	1,06	Ba 115+ amorf.
3.	3,2	2,3	0,98	1,14	Ba 115+ amorf.
4.	5,9	4,2	0,98	1,32	Ba 115+ amorf.
5.	6,6	4,9	1,00	1,49	Ba 237
6.	13,7	10,1	0,99	1,06	Ba 114
7.	9,8	7,2	1,00	1,03	Ba 115
8.	15,1	11,1	1,00	1,02	Ba 115
9.	19,2	14,3	1,01	1,02	Ba 115
10.	0,4	0,3	0,99	0,99	Ba 115
11.	0,6	0,5	1,00	0,99	Ba 115
12.	2,8	2,1	0,99	0,99	Ba 115
13.	6,1	4,5	1,00	1,01	Ba 115
14.	8,6	2,7	0,42	0,97	Ba 114 + Ba 115
15.	9,4	3,3	0,48	0,97	Ba 115
16.	2,0	0,5	0,31	1,00	Ba 115
17.	16,6	2,4	0,19	0,97	Ba 115
18.	19,6	3,1	0,21	0,95	Ba 115
19.	23,2	4,2	0,25	1,00	Ba 114
20.	25,8	4,9	0,26	0,96	Ba 114 + Ba 115
21.	9,1	1,2	0,23	0,97	Ba 115
22.	8,4	0,6	0,10	0,91	amorfis
23.	16,7	1,6	0,13	0,02	amorfis
24.	19,5	1,7	0,12	0,01	amorfis
25.	23,5	2,0	0,12	0,04	amorfis
26.	25,5	2,2	0,12	0,03	amorfis

3.2. Kālija borāta pārākuma ietekme uz bārija diborāta veidošanos

Viens no darba uzdevumiem bija noskaidrot nepieciešamo sārmu metālu borātu pārākumu kristālisko sārmzemju metālu diborātu sintēzēs. Par to literatūrā ir atrodami dažādi dati, bet visbiežāk tā skaitliskais lielums konkrēti netiek norādīts. Lai to izdarītu, Ba 115 veidošanās reakciju kālija borātu šķīdumos aprakstīja ar nedaudz izmainītu shēmu:



kur: n - kālija borāta molārais pārākums pret $BaCl_2$, bet b - B_2O_3 molārā attiecība pret K_2O sākotnējā kālija borāta šķīdumā. Lieluma n vērtība vienmēr ir izvēlēta lielāka par vienu. No vienādojuma redzams, ka, izgulsnējoties Ba 115, mainās gan šķidrās fāzes sastāvs, gan B_2O_3 molārā attiecība pret K_2O sintēzes beigu sastāva šķidrājā fāzē. Vispārīgā gadījumā sākotnējā kālija borāta šķīduma Q vērtība (apzīmēta ar Q_i) tiek pieņemta: $Q_i = b$. Sintēzes beigu sastāva šķidrājā fāzē līdzsvara stāvokli Q (apzīmē ar Q_e) skaitliskā vērtība būs mainījusies uz:

$$Q_e = \frac{bn-1}{n-1} \quad (3.1.)$$

Tālāk jāapskata 3 principiāli atšķirīgi gadījumi:

1) Izmantotā kālija borāta šķīduma $Q_i = 1.0$. Tas nozīmē, ka ūdenī ir izšķīdināts kālija diborāts. Tā šķīdumam pievienojot bārija hlorīdu, no vienādojuma 3.1. redzams, ka, neatkarīgi no pieliktā $BaCl_2$ daudzuma, tas ir, pie jebkura kālija borāta

pārākuma, arī līdzsvara stāvokli beigu sastāva šķidrās fāzes $Q_0 = 1.0$. Teorētiski kālija borāta šķiduma pārākums nav nepieciešams, bet praktiski tam tomēr ir nedaudz jābūt, jo Ba 115 kristalizācijas lauks gan ķīļveidīgi tiecas uz koordinātu sākuma punktu, bet tomēr to nerasniedz. Tātad šajā gadījumā kālija borāta pārākumam ir jānodrošina beigu sastāva šķidrā fāzē dažas nepieciešamās K_2O un B_2O_3 % desmitdaļas, lai šķidrās fāzes punkts atrastos bārija diborāta kristalizācijas lauka robežās. Eksperimentālie dati to apstiprina, skat. 3.2. tabulu.

3.2.tabula

Šķidrās fāzes Q atkarība no kālija borāta pārākumu pret bārija hlorīdu

Nr.	Šķidrā fāze			Cietā fāze
	n	Q_p , teor.	Q_p , eksp.	
1.	1,0	-	0,99	Ba 115
2.	1,1	0,95	1,00	Ba 115
3.	2,0	0,99	0,99	Ba 115
4.	10,0	0,99	1,00	Ba 115

Piezīme. Kālija borāta šķidumam $b = 0,995$.

2) Izmantotā kālija borāta šķiduma Q_0 skaitliskā vērtība ir lielāka par 1.00. Jānoskaidro, vai iespējama kristāliska tīra bārija diborāta veidošanās apmaiņas reakcijā no šādiem kālija borātu šķidumiem. Aprēķini pēc formulas 3.1. rāda, ka, ja šādos apstākļos veidotos bārija diborāts, tad beigu sastāva šķidrā fāzei ir jāķūst vēl skābākai, tas ir tās Q_0 vērtībai vēl vairāk jāpalielinās. Iepriekšējā nodaļā konstatējām, ka Ba 115 kristalizācijas lauka augšējā robeža ir pie $Q = 1.00$. Tātad, vismaz teorētiski, tīra Ba 115 iegūšana apmaiņas reakcijās no kālija borāta šķidumiem ar $Q > 1.00$ nav iespējama. Pārbaudot to praktiski, atradām, ka eksperimentāli iegūtie rezultāti ir grūtāk izskaidrojami, skat. 3.3. tabulu. Ja kālija borāta šķiduma

3.3.tabula

Kālija borāta pārākuma ietekme uz Ba 115 veidošanos, ja $b=1,050$.

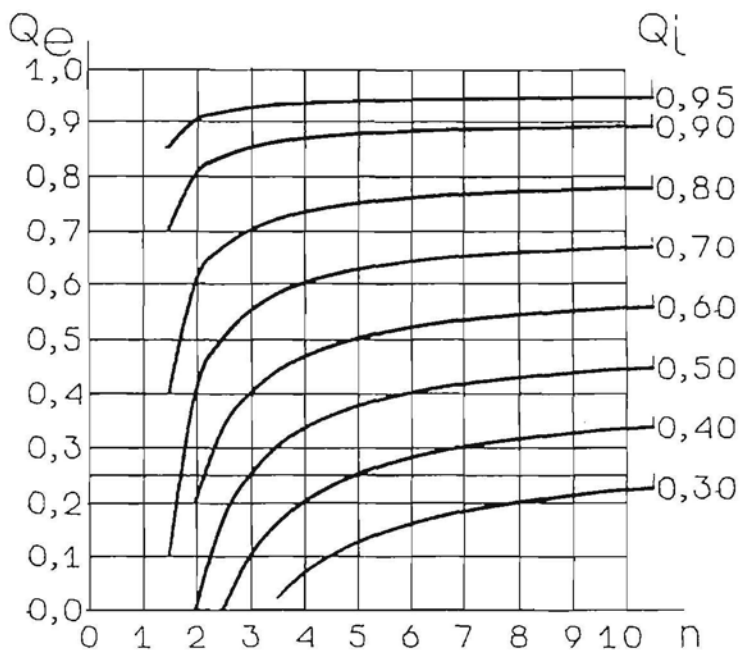
Nr.	Šķidrā fāze			Cietās fāzes Q
	n	Q_e , teor.	Q_e , eksp.	
1.	1,0	-	1,00	1,05
2.	1,1	1,55	0,98	1,06
3.	2,0	1,10	0,98	1,14
4.	5,0	1,06	0,98	1,32

$Q_i = 1,050$, tātad ir ļoti niecīgas atšķirības no kālija diborāta sastāva, jau tad Ba 115 raksturīgos kristālus neiegūva, bet radās baltas pulverveida nogulsnes. Rentgenfāzu analīze parādīja, ka tās ir dibārija heksaborāta un bārija diborāta maisījums. Pievienojot klāt vēl ķīmiskās analīzes datus, secināja, ka šis maisījums vēl satur arī amorfo bārija borātu. No tabulas 3.3. redzams, ka, palielinoties kālija borāta molārā pārākuma n skaitliskajai vērtībai, cietajā fāzē esošā borātu maisījuma vidējā Q skaitliskā vērtība arī palielinās. Šķidrās fāzes Q_e ir ievērojami mazāks nekā teorētiski izrēķinātais, ja veidotos bārija diborāts. Tas atrodas līdzās $Q = 1,00$, dažkārt kļūstot pat nedaudz mazāks, piem., līdz 0,98. Tātad šķidrās fāzes punkts kaut nedaudz, bet tomēr atrodas bārija diborāta kristalizācijas lauka robežās. Liekas, ka šeit ir radusies pretruna - šķidrās fāzes punkts atrodas borāta kristalizācijas lauka robežās, bet cietajā fāzē tirs atbilstošais borāts neveidojas. Istenībā pretrunas nemaz nav. Amorfa bārija borāta un dibārija heksaborāta Ba 237 veidošanās procesā tiek patērēts lielāks B_2O_3 daudzums, nekā veidojoties diborātam, līdz ar to šķidrājā fāzē samazinās B_2O_3 saturs un Q skaitliskā vērtība var kļūt vienāda vai arī nedaudz mazāka par 1,00. Pie šādās Q vērtības cietajā fāzē

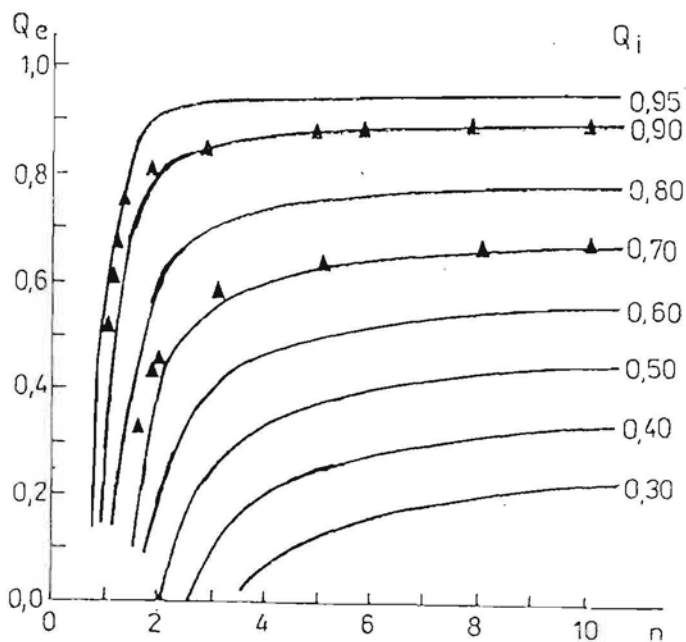
paralēli veidojas arī bārija diborāts. Taču visa Ba 237 un amorfā bārija borāta pārvēršana par bārija diborātu nav iespējama, jo tās rezultātā šķidrās fāzes Q vērtība palielinātos virs 1.00 un izietu ārpus kristalizācijas lauka robežām. Sistēma nav līdzsvara stāvoklī, attiecības starp cietajām fāzēm var mainīties. Pēc cietās fāzes atdalīšanas dzidrā šķidrā fāze lēnām duļķojās, izdalās baltas nogulsnes. Ja sākumā ņemtais kālija borāta šķidums ir vēl skābāks, iegūst tīru dibārija heksaborātu Ba 237, skat. 3.1.tabulu.

No eksperimentu rezultātiem var izdarīt vēl vienu secinājumu: Ba 115 sintēzes beigu sastāva šķidrās fāzes punkta atrašanās kristalizācijas lauka robežās ir nepieciešamais, bet ne pietiekošais nosacījums kristāliska Ba 115 sintēzei. Acīmredzot tāpat tas bus arī attiecībā uz citu borātu kristalizācijas laukiem.

3) pēdējais gadījums, kad sākotnējā kālija borāta šķiduma Q_1 skaitliskā vērtība ir mazāka par 1.00. Saskaņā ar vienādojumu 3.1., izgulsnējoties bārija diborātam, beigu sastāva šķidrās fāzes Q, skaitliskā vērtība samazinās vēl vairāk. No iepriekšējā nodaļā iegūtajiem rezultātiem zināms, ka tīru bārija diborātu var iegūt tad, ja $Q_1 > 0,20$. No vienādojuma 3.1. izrēķinātās teorētiskās līknes skat. 3.2. att. Lieluma b skaitliskā vērtība kālija borāta šķidumiem uzrādīta pie katras līknes. No attēla redzams, ka, pieaugot kālija borāta molārajam pārākumam pret bārija hlorīdu, līdzsvara šķidumu Q, vērtība tiecas uz Q_1 . Minimālo nepieciešamo kālija borāta pārākumu atrod kā attiecīgās līknes krustojumu ar kristalizācijas lauka apakšējās robežas Q vērtību 0.20. No šī zīmējuma redzams, ka, jo mazāka ir izejas šķiduma Q vērtība (attēlā - b), jo lielāks kālija borāta



3.2. attēls. Nepieciešamā kālija borāta pārākuma noteikšana bārija diborāta sintēzē. Teorētiskās līknes.



3.3. attēls. Nepieciešamā kālija borāta pārākuma noteikšana bārija diborāta sintēzē. Teorētiskās līknes un ▲- eksperimentālie rezultāti pie $b = 0,90$ un $0,70$.

pārākums būs nepieciešams, lai nodrošinātu tīra Ba 115 veidošanos. Tā, ja $b = 0.30$, tad tikai astoņkārtīgs kālija borāta pārākums nodrošina Ba 115 kristalizēšanos; pie $b = 0.40$ pietiek ar četrkārtīgu pārākumu; pie $b = 0.50$ jau ar 2,6 reizes lielu; bet pie $b = 0.70$ - tikai ar 1,8 reizes lielu pārākumu. Eksperimentālie aprēķinu pārbaudes rezultāti pie $b = 0.70$ un $b = 0.90$, skatāmi 3.3. att. un 3.4. - 3.7. tabulās.

3.4.tabula

Šķidrās fāzes Q atkarība no kālija borāta pārākuma pret bārija hlorīdu

Nr.	Šķidrā fāze				Cietā fāze
	n	Q_p (Teorēt.)	Q_p (Eksp.)	c_{Ba2+}	
1.	1,5	0,10	0,31	0,42	Ba 115
2.	1,8	0,33	0,41		Ba 115
3.	2,0	0,40	0,43		Ba 115
4.	3,0	0,55	0,57		Ba 115
5.	5,0	0,63	0,63		Ba 115

Piezīme. Kālija borāta šķīdumam $b = 0,70$.

3.5.tabula

Šķidrās fāzes Q atkarība no kālija borāta pārākuma pret bārija hlorīdu

Nr.	Šķidrā fāze				Cietā fāze
	n	Q_p (Teorēt.)	Q_p (Eksp.)	c_{Ba2+}	
1.	0,5	-	0,62		Ba 115
2.	0,9	-	0,64		Ba 115
3.	1,1	-	0,53		Ba 115
4.	1,2	0,41	0,62	0,36	Ba 115
5.	1,3	0,57	0,68	0,24	Ba 115
6.	1,4	0,65	0,76	0,08	Ba 115
7.	2,0	0,80	0,82		Ba 115
8.	5,0	0,88	0,89		Ba 115
9.	10,0	0,89	0,89		Ba 115

Piezīme. Kālija borāta šķīdumam $b = 0,90$.

Iegutie skaitļi kļūdu robežās labi saskan ar teorētiski izrēķinātajiem. Pie mazām n vērtībām eksperimentāli atrastās Q skaitliskās vērtības ir lielākas par teorētiski izrēķinātajām. Tas ir tāpēc, ka aprēķinos tika pieņemts, ka visi bārija joni izgulsnējas bārija diborāta formā. Izrādās, ka pie nepietiekamiem kālija borāta pārākumiem tā nenotiek. Par to pārliicinājās, nosakot bārija saturu šķidrā fāzē. Daļa bārija jonu ir palikusi šķīdumā, skat. 3.4. un 3.5. tab. Pie tam, jo mazāks kālija borātu pārākums, jo lielāks ir bārija jonu saturs šķīdumā. Novērojams bufersķīduma efekts un tīru kristālisku Ba 115 iegūst arī tad, ja saskaņā ar kālija borāta pārākuma n skaitlisko vērtību tam nevajadzētu rasties. Iesākusies Ba 115 kristalizācija apstājas, kad šķidrās fāzes Q skaitliskā vērtība sasniedz kristalizācijas lauka robežu, bet neizreaģējušais bārija jonu daudzums paliek šķīdumā. Tālāka kristalizācija

3.6.tabula

Šķidro fāžu sastāva izmaiņas Ba 115 sintēzē

kālija borātu šķīdumos, $b = 0,70$.

Nr.	Pētāmais objekts	K ₂ O, %	B ₂ O ₃ , %	Q	Ba ²⁺	pH
1.	Sākuma sastāvs	4,63	2,41			
	Šķidrā fāze eksp.	2,01	0,46	0,31	0,42	13,12
	Šķidrā fāze teor.	1,72	0,14	0,10		
2.	Sākuma sastāvs	4,69	2,44			
	Šķidrā fāze eksp.	2,40	0,73	0,41		13,13
	Šķidrā fāze teor.	2,28	0,56	0,33		
3.	Sākuma sast vs	6,21	3,23			
	idr f ze eksp.	3,64	1,17	0,43		
	idr f ze teor.	3,46	1,04	0,40		
4.	Sākuma sastāvs	7,19	3,74			
	Šķidrā fāze eksp.	5,31	2,23	0,57		
	Šķidrā fāze teor.	5,21	2,14	0,55		
5.	Sākuma sastāvs	7,57	3,94			
	Šķidrā fāze eksp.	6,53	3,03	0,63		
	Šķidrā fāze teor.	6,38	2,97	0,63		

Šķidro fāzu sastāva izmaiņas Ba 115 sintēzē
kālija borātu šķīdumos ar $b = 0,90$

Nr.	Pētāmais objekts	K ₂ O, %	B ₂ O ₃ , %	Q	Ba ²⁺	pH
1.	Sākuma sastāvs	2,02	1,34			12,0
	Šķidrā fāze eksp.	0,44	0,20	0,62		
	Šķidrā fāze teor.	-	-	-		
2.	Sākuma sastāvs	2,68	1,77			12,5
	Šķidrā fāze eksp.	0,74	0,35	0,64		
	Šķidrā fāze teor.	-	-	-		
3.	Sākuma sastāvs	4,67	3,12			
	Šķidrā fāze eksp.	0,90	0,35	0,53		
	Šķidrā fāze teor.	0,49	-	-		
4.	Sākuma sastāvs	2,86	1,91			12,7
	Šķidrā fāze eksp.	0,79	0,36	0,62	0,36	
	Šķidrā fāze teor.	0,51	0,16	0,40		
5.	Sākuma sastāvs	3,02	2,01			12,5
	Šķidrā fāze eksp.	0,93	0,47	0,68	0,24	
	Šķidrā fāze teor.	0,75	0,32	0,57		
6.	Sākuma sastāvs	5,62	3,75			0,08
	Šķidrā fāze eksp.	2,38	1,32	0,76		
	Šķidrā fāze teor.	2,25	1,20	0,65		
7.	Sākuma sastāvs	5,99	4,01			
	Šķidrā fāze eksp.	3,29	2,00	0,82		
	Šķidrā fāze teor.	3,32	1,99	0,80		
8.	Sākuma sastāvs	7,30	4,87			
	Šķidrā fāze eksp.	6,20	4,07	0,89		
	Šķidrā fāze teor.	6,14	3,98	0,88		
9.	Sākuma sastāvs	7,44	4,97			
	Šķidrā fāze eksp.	6,89	4,56	0,89		
	Šķidrā fāze teor.	6,86	4,53	0,89		

nenotiek. Šāds pārsātināts šķīdums praktiski ir stabils un ilgstoši stāvot nemainās. Cieto Ba 115 fāzi nofiltrējot, šķidrā fāzē atlikušais bārija jonu daudzums izgulsnējas bārija borāta formā.

Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem var ieteikt šādu Ba 115 sintēzes priekšrakstu nelielu tā daudzumu ieguvei: 100 ml ūdens izšķīdina 11 g borkābes un 18 g kālija hidroksīda. Atsevišķi 55 ml ūdens izšķīdina 16 g bārija hlorīda kristālhidrāta. Salejot šķīdumus kopā, izkrit baltas amorfas nogulsnes, kuras diennakts

laikā kristalizējas par apmēram 1 mm lieliem baltiem spīdīgiem kristāliem. Pēc diennakts kristālus nofiltrē, mazgā uz filtra ar nelielu daudzumu auksta ūdens un žāvē starp filtrpapīra loksnēm. Iznākums 19 grami.

3.3. Bārija diborāta ķīmiskais sastāvs

Kālija borātu šķīdumos sintezētas abas bārija diborāta formas, kuras minētas literatūrā [9,29] - $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ (Ba 114) un $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ (Ba 115). Pēc dažādām metodēm sintezēta Ba 115 ķīmiskās analīzes rezultātus skat. 3.8. tabulā. Eksperimentālie dati kļūdu robežās labi atbilst teorētiskajam bārija diborāta $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ ķīmiskajam sastāvam.

3.8. tabula

Ba 115 ķīmiskais sastāvs

Nr.	BaO, %	B ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	Q	% summa	Piezīmes
1.	49,07	21,86	28,86	0,98	99,79	
2.	48,72	22,36	28,59	1,01	99,67	
3.	49,21	21,83	28,74	0,98	99,78	
4.	49,45	22,17	28,92	0,99	100,54	
5.	49,35	21,97	28,79	0,98	100,11	
6.	49,25	22,09	28,99	0,99	100,33	
7.	48,98	22,24	28,78	1,00	100,00	Teorētiski

Otra bārija diborāta forma, kura rodas koncentrētākos kālija borātu šķīdumos ir Ba 114. 3.1. attēlā bārija diborāta $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ kristalizācijas lauks apzīmēts ar V, bet $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ kristalizācijas lauks apzīmēts ar VI. No literatūras datiem par kalcija diborātiem Ca 116 un Ca 114 zināms, ka šī robeža starp abu hidrātu kristalizācijas laukiem ir atkarīga no šķidrās fāzes

ķīmiskā sastāva un no temperatūras. Neapšaubāmi, ka šeit lielu lomu var spēlēt grūti nosakāmi un ievērojami nejauši faktori, kas var ietekmēt viena vai otra savienojuma kristalizāciju. Līdz ar to precīzu tās robežu noteikt ļoti grūti. 3.1. attēla uzrādītā robeža atdala šķidrās fāzes apgabalus, kuros praktiski vienmēr rodas Ba 115 un Ba 114. Atsevišķos mēģinājumos Ba 115 radās arī aiz šīs robežas, tātad Ba 114 kristalizācijas laukā. Bārija diborāta Ba 114 ķīmiskais sastāvs dots 3.9. tabulā.

3.9.tabula

Ba 114 ķīmiskais sastāvs

Nr.	BaO, %	B ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	Q	% summa	Piezīmes
1.	51,10	24,53	25,60	1,06	101,23	
2.	51,26	22,94	25,30	0,99	99,50	
3.	51,70	23,44	24,79	1,00	99,93	
4.	51,98	23,60	24,42	1,00	100,00	Teorētiski

3.4. Kālija-bārija oktaborāts

Kālija-bārija oktaborāts aprakstīts [9,37,48], bet istas skaidrības par tā veidošanās apstākļiem kālija borātu šķīdumos joprojām nav. Nav noteikts tā kristalizācijas lauks, kā arī nav precīzu datu par ūdens saturu kālija-bārija oktaborātā.

Pēc analogijas ar kristāliskā kālija-kalcija oktaborāta K₂O·CaO·4B₂O₃·12H₂O (KCa 114.12) veidošanās apstākļiem kālija borātu šķīdumos 25°C, kālija-bārija oktaborāts varētu rasties, ja sintēzes beigu sastāva Q skaitliskā vērtība kālija borāta šķīdumā ir robežās no 1,5 līdz 2,5. Vadoties pēc šādiem apsvērumiem tika strādāts ar kālija borātu šķīdumiem, kuru sākuma sastāvi saturēja no 3 līdz 9% K₂O un no 4 līdz 10% B₂O₃. Sintēzes

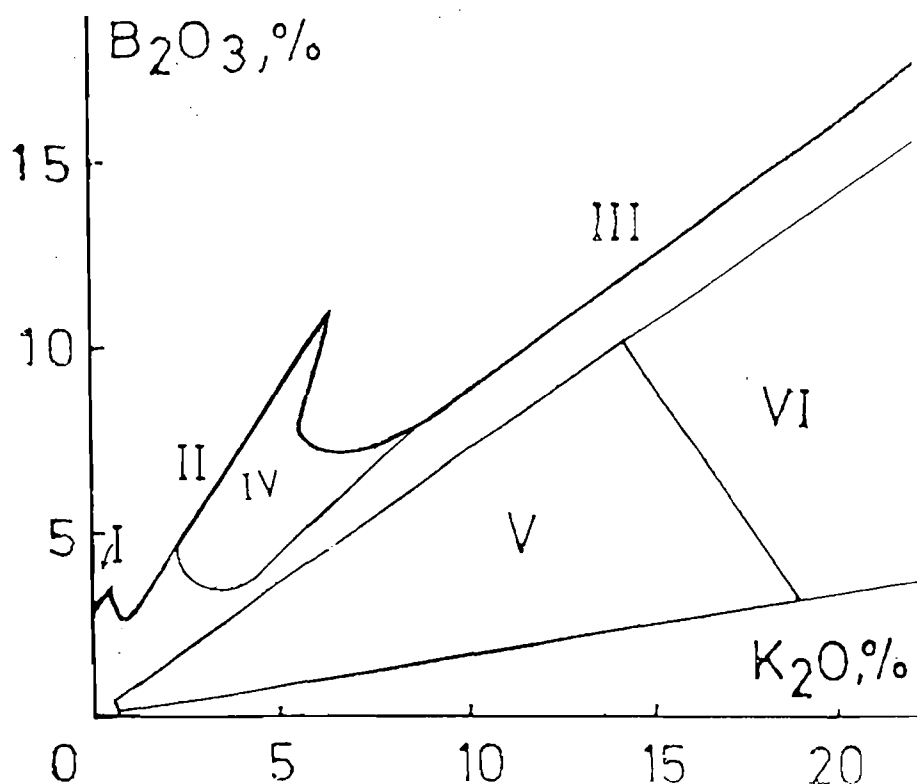
Fāžu sastāva izmaiņas kālija-bārija oktaborāta sintēzē

25⁰C temperatūrā kālija borātu sistēmā.

Nr.	Pētāmais objekts	K ₂ O, %	B ₂ O ₃ , %	Q	Cietā fāze
1.	Sākuma sastāvs	4,36	6,97	2,16	KBa 114.14
	Šķidrā fāze eksp.	3,00	5,00	2,10	
	Šķidrā fāze teor.	3,14	4,90	2,11	
2.	Sākuma sastāvs	4,36	6,59	2,05	KBa 114.14-12
	Šķidrā fāze eksp.	3,00	4,60	1,94	
	Šķidrā fāze teor.	3,39	4,82	1,92	
3.	Sākuma sastāvs	4,36	6,03	1,87	KBa 114.14-12
	Šķidrā fāze eksp.	3,00	4,00	1,76	
	Šķidrā fāze teor.	3,12	4,06	1,76	
4.	Sākuma sastāvs	5,29	6,03	1,54	KBa 114.14-12
	Šķidrā fāze eksp.	4,00	4,00	1,39	
	Šķidrā fāze teor.	3,90	4,05	1,41	
5.	Sākuma sastāvs	5,29	5,66	1,45	KBa 114.14-12
	Šķidrā fāze eksp.	4,00	3,60	1,30	
	Šķidrā fāze teor.	3,88	3,72	1,30	
6.	Sākuma sastāvs	6,23	6,03	1,31	KBa 114.14
	Šķidrā fāze eksp.	5,00	4,00	1,21	
	Šķidrā fāze teor.	4,71	4,18	1,20	
7.	Sākuma sastāvs	7,17	6,03	1,14	Nekrist.
	Šķidrā fāze eksp.	6,00	4,00	1,37	
	Šķidrā fāze teor.	6,66	5,08	1,03	
8.	Sākuma sastāvs	7,17	6,59	1,24	Nekrist.
	Šķidrā fāze eksp.	6,00	4,60	1,32	
	Šķidrā fāze teor.	5,72	4,97	1,18	
9.	Sākuma sastāvs	8,10	7,91	1,32	Nekrist.
	Šķidrā fāze eksp.	7,00	6,00	1,21	
	Šķidrā fāze teor.	6,65	5,83	1,19	
10.	Sākuma sastāvs	4,54	5,57	1,66	KBa 114.14-12
	Šķidrā fāze eksp.	3,20	3,50	1,58	
	Šķidrā fāze teor.	3,18	3,58	1,52	
11.	Sākuma sastāvs	6,40	5,60	1,18	Ba 237
	Šķidrā fāze eksp.	3,77	3,77	1,11	
	Šķidrā fāze teor.	4,31	3,52	1,11	
12.	Sākuma sastāvs	4,00	6,00	2,01	Ba 237 + + Ba 134
	Šķidrā fāze eksp.	1,04	1,76	1,66	
	Šķidrā fāze teor.	2,63	3,25	1,68	
13.	Sākuma sastāvs	7,55	6,95	1,25	KBa 114.14-12
	Šķidrā fāze eksp.	7,00	6,00	1,19	
	Šķidrā fāze teor.	6,59	6,08	1,14	

veica apmaiņas reakcijās, kālija borātam pievienojot bārija hlorīda šķīdumu. Iegūtos rezultātus izmantoja arī kālija-bārija oktaborāta kristalizācijas lauka noteikšanai. Dati par daļu no šiem sastāviem doti 3.10. tabulā. Te iekļauta daļa to eksperimentālo datu, kuri atrodas pētāmās vielas kristalizācijas lauka tiešā tuvumā. Daļa sintēžu vēl tiek turpinātas.

Kālija-bārija oktaborāta kristalizācijas lauks 25°C kālija borātu šķīdumos atrodas nepiesātināto šķīdumu apgabalā zem $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistēmas šķīdības izoterms kālija tetraborāta $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K 124) kristalizācijas zara. Tam ir ķīļveidīga forma un aptuvenās tā robežas ir no 2,5 līdz 7,5 % K_2O un no 3,5 līdz 9,0 % B_2O_3 , skat. 3.4. attēlu.



3.4. attēls. Daļa sistēmas $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ šķīdības izoterms 25°C [64] un bārija borātu kristalizācijas lauki. I - III kristalizācijas zari: I - borskābei; II - kālija dekaborātam $\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; III - kālija tetraborātam $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. IV - VI kristalizācijas lauki: IV - kālija-bārija oktaborātam $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{BaO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3\cdot 12\div 14\text{H}_2\text{O}$; V - bārija diborātam $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; VI - bārija diborātam $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Kālija-bārija oktaborāts, ilgstoši stāvot savā atsālņa šķīdumā, nav stabils un pārvēršas par bārija heksaborātu, kas saskan ar literatūras [37] datiem. Kaut gan to var iegūt labi veidotos kristālos, tomēr tas jāuzskata par metastabilu fāzi.

Ar kālija-bārija oktaborāta kristalizācijas lauka robežām tieši līdzās eksistējošās citas cietās fāzes tika identificētas galvenokārt ar rentgenfāzu analīzes palīdzību. Šo fāzu ķīmiskā analīze pietiekamu informāciju nesniedz, jo bieži aiz kristalizācijas lauka robežām veidojas vairāku borātu maisījums. Tā atrada, ka kristalizācijas lauks labajā pusē, t.i., pie lielāka kālija oksīda satura un mazāka bora oksīda satura šķīdrajā fāzē nekā kristalizācijas laukā, veidojas Ba 237. Uz ūdens punkta pusi ārpus kristalizācijas lauka robežām pēc rentgenfāzu analīzes datiem atrodas kristālisks Ba 134 maisījumā ar Ba 237.

Kālija-bārija oktaborāts ir pazīstams divās formās, kuras atšķiras ar ūdens daudzumu: $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ (KBa 114.12) un $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 14H_2O$ (KBa 114.14).

3.11.tabula.

25°C sintezētā kālija-bārija oktaborāta ķīmiskais sastāvs

Nr.	K ₂ O, %	BaO, %	B ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	Σ, %	Q
1.	12,65	20,49	37,76	29,36	99,56	2,00
2.	12,83	20,74	37,23	29,74	100,54	1,99
3.	12,44	20,25	37,69	29,91	100,29	1,99
4.	12,76	20,77	37,54	30,01	101,08	1,99
5.	12,81	20,79	37,61	29,06	100,27	2,00
6.	12,57	20,48	37,66	29,44	99,47	1,98
7.	12,63	20,61	36,98	30,07	100,97	1,99
*	12,74	20,65	37,51	29,10	100,00	2,00
**	12,11	19,70	37,78	32,41	100,00	2,00

Piezīme. "*" - uzrādīts KBa 114.12 teorētiskais sastāvs

"**" - uzrādīts KBa 114.14 teorētiskais sastāvs.

Eksperimentāli iegūta kālija-bārija oktaborāta ķīmiskās analīzes dati norāda uz to, ka ir iegūtas abas formas, ko apstiprina arī rentgenfāzu analīze. 25°C sintezēto kālija-bārija oktaborāta atsevišķu paraugu ķīmiskais sastāvs parādīts 3.11. tabulā.

Daļa pētījumi tika veikti arī 5°C temperatūrā, lai noskaidrotu, vai, pazeminot temperatūru, izdodas iegūt kādu no kālija-bārija oktaborāta kristalhidrātiem tīrā veidā. Sintēzes veiktas

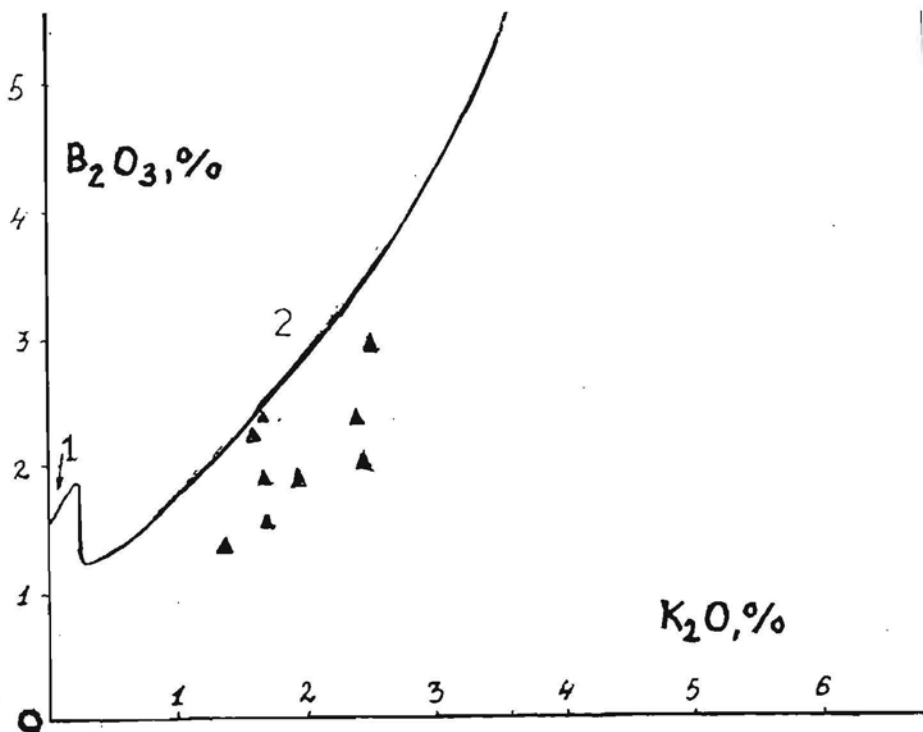
3.12. tabula

Fāžu sastāva izmaiņas kālija-bārija oktaborāta sintēzē

kālija borātu sistēmā 5°C temperatūrā.

Nr.	Pētāmais objekts	K ₂ O, %	B ₂ O ₃ , %	Cietā fāze
1.	Sākuma sastāvs	2,50	3,56	KBa 114.12-14
	Šķidrā fāze eksp.	1,75	2,50	
	Šķidrā fāze teor.	1,71	2,47	
2.	Sākuma sastāvs	2,50	3,24	KBa 114.14
	Šķidrā fāze eksp.	1,75	2,20	
	Šķidrā fāze teor.	1,65	2,29	
3.	Sākuma sastāvs	2,71	3,08	KBa 114.14
	Šķidrā fāze eksp.	2,00	2,00	
	Šķidrā fāze teor.	1,95	1,92	
4.	Sākuma sastāvs	3,20	3,08	KBa 114.14
	Šķidrā fāze eksp.	2,50	2,00	
	Šķidrā fāze teor.	2,44	2,08	
5.	Sākuma sastāvs	3,20	4,05	KBa 114.12-14
	Šķidrā fāze eksp.	2,50	3,00	
	Šķidrā fāze teor.	2,30	2,79	
6.	Sākuma sastāvs	2,00	2,50	KBa 114.12
	Šķidrā fāze eksp.	1,30	1,34	
	Šķidrā fāze teor.	1,37	1,40	
7.	Sākuma sastāvs	2,50	2,78	KBa 114.12
	Šķidrā fāze eksp.	1,75	1,50	
	Šķidrā fāze teor.	1,73	1,61	
8.	Sākuma sastāvs	3,00	2,50	KBa 114.14
	Šķidrā fāze eksp.	1,78	1,92	
	Šķidrā fāze teor.	1,66	1,94	
9.	Sākuma sastāvs	3,20	3,56	KBa 114.12-14
	Šķidrā fāze eksp.	2,50	2,50	
	Šķidrā fāze teor.	2,47	2,36	

apmaiņas reakcijās analogi kā 25°C. Šķidro fāzu sastāva izmaiņas parādītas 3.12. tabulā. Salīdzinot eksperimentāli noteiktos kālija oksīda un bora oksīda saturus šķidrās fāzēs ar teorētiski izrēķinātajiem, pieņemot, ka veidojas $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 14H_2O$ (KBa 114.14), redzams, ka parasti atšķirības nepārsniedz no 0,1 līdz 0,2%. Kālija-bārija oktaborāta kristāli šajā temperatūrā izveidojas apmēram divu, trīs dienu laikā. Tā kristalizācijas lauks 5°C precīzi pagaidām nav noteikts, bet ir noskaidrots, ka kālija-bārija oktaborātu vienmēr var iegūt, ja kālija oksīda saturs beigu sastāva šķidrās fāzē ir robežās no 4,0 līdz 8,5%, bet bora oksīda no 3,5 līdz 8,5%, skat. 3.5. att. Ticamu sistēmas $K_2O-B_2O_3-H_2O$ šķīdības izotermu 5°C atrast neizdevās.



3.5. attēls. Daļa sistēmas $K_2O-B_2O_3-H_2O$ šķīdības izoterma [64] un kālija-bārija oktaborāta kristalizācijas lauks 5°C. Kristalizācijas zari: 1 - borskābei; 2 - kālija dekabratam $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$. ▲ - cietajā fāzē kālija-bārija oktaborāts $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot nH_2O$.

Tika izmantota 0°C noteiktā sistēmas K₂O-B₂O₃-H₂O šķīdības izotermu [94]. Kālija-bārija oktaborāta kristalizācijas lauks 5°C temperatūrā atrodas nepiesātināto šķīdumu apgabalā zem kālija dekahidrobāta kristalizācijas zara.

5°C sintezēto kālija-bārija oktaborāta paraugu ķīmiskais sastāvs dots 3.13. tabulā. No tabulas datiem redzams, ka arī 5°C temperatūrā grūti iegūt tīrā veidā kādu no kristālhidrātiem, bet parasti rodas abu kristālhidrātu maisījums, citreiz vairāk ar vienu, bet citreiz ar otru kristālhidrātu. Tomēr ir vērojama tendence, ka pārsvarā rodas KBa 114.14, kas saskan ar teorētiskiem apsvērumiem [9], ka zemākā temperatūrā iegūst kristālhidrātu ar lielāku ūdens saturu.

3.13.tabula.

5°C sintezētā kālija-bārija oktaborāta ķīmiskais sastāvs

Nr.	K ₂ O, %	BaO, %	B ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	M, %	Q
1.	12,38	20,14	37,12	29,89	99,54	2,02
2.	12,14	19,74	36,15	32,74	100,73	2,03
3.	12,19	19,83	35,61	32,30	100,73	1,99
4.	12,31	20,00	35,63	32,78	100,72	1,97
5.	12,18	19,80	35,84	32,93	100,75	1,99
6.	12,45	20,24	37,39	29,00	99,08	2,07
7.	12,68	20,59	37,27	29,09	99,63	1,99
8.	12,07	19,63	35,94	32,07	99,71	2,02
9.	12,40	20,17	37,50	30,72	100,79	2,05
*	12,74	20,65	37,51	29,10	100,00	2,00
**	12,11	19,70	35,78	32,41	100,00	2,00

Piezīme. "*" - uzrādīts KBa 114.12 teorētiskais sastāvs

"**" - uzrādīts KBa 114.14 teorētiskais sastāvs.

Spriežot pēc ķīmiskās analīzes rezultātiem, paraugi Nr. 2, 3, 4, 5 un 8 pārsvarā satur K_{Ba} 114.14, bet paraugi Nr. 6 un 7 satur K_{Ba} 114.12. Paraugos Nr. 1 un 9 abas fāzes ir salīdzināmos daudzumos.

Atsevišķus eksperimentus veica arī 35°C. Interesanti, ka šajos apstākļos kālija-bārija oktaborāta kristalizācija notiek apmēram piecu dienu laikā, tas ir divas reizes lēnāk kā pie 5°C. Par kristalizācijas lauku runāt 35°C temperatūrā nav īpašas jēgas, jo kālija-bārija oktaborāta kristāli jāatdala no atsāļņa šķīduma tūlīt pēc to izveidošanās, citādi tie ātri pārvēršas par bārija heksaborātu BaO·3B₂O₃·4H₂O (Ba 134), kurš ir stabils plašā temperatūru intervālā. 35°C sintezēto kālija-bārija oktaborāta paraugu ķīmiskās analīzes rezultāti rāda, ka beidzot ir iegūts tīrs viens kristālhidrāts: K_{Ba} 114.12, skat. 3.14. tabulu.

3.14.tabula.

35°C sintezētā kālija-bārija oktaborāta ķīmiskais sastāvs

Nr.	K ₂ O, %	BaO, %	B ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	Σ, %	Q
1.	12,60	20,48	37,53	29,04	99,65	2,01
2.	12,57	20,44	37,79	28,85	99,63	2,02
3.	12,56	20,39	37,42	29,19	99,56	2,05
4	12,69	20,41	37,69	29,24	100,13	2,01
5.	12,64	20,51	37,50	28,96	99,71	1,99
6.	12,71	20,64	37,32	28,99	100,66	1,98
*	12,74	20,65	37,51	29,10	100,00	2,00

Piezīme. "*" - K_{Ba} 114.12 teorētiskais ķīmiskais sastāvs.

Savienojuma identitāte apstiprināta arī ar rentgenogrammu palīdzību.

50°C kālija-bārija oktaborātu iegūt nav iespējams. Rentgenfāzu analīze rāda, ka tā vietā ir radies dibārija heksaborāta Ba 237 un bārija heksaborāta Ba 134 maisījums.

Kālija-bārija oktaborātu sintezēja arī pārvēršanas reakcijā no bārija diborāta pēc sekojošas shēmas:



Izmantotās reakcijas A punkta koordinātes ir $A_x = 12,69$, $A_y = 28,14$. Reakcijas gaitā šķidrā fāzē samazinās gan B_2O_3 , gan K_2O saturs. Pārvēršanās reakcija praktiski realizējās un cietajā fāzē ieguva kristālisku $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (KBa 114.12). Teorētiski izrēķinātais šķidrās fāzes sastāvs reakcijas beigās pieļaujamo kļūdu robežās labi saskan ar eksperimentāli atrasto, skat. 3.15. tabulu, bārija diborāta Ba 114 saturs sākuma sastāvā - 0,5%. Iegūtajam kālija-bārija oktaborātam ir sekojošs ķīmiskais sastāvs, masas daļās, izteiktās %, iekavās norādīts KBa 114.12 teorētiskais sastāvs: $\text{K}_2\text{O} - 12,56 (12,70)$; $\text{BaO} - 20,49 (20,68)$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 37,09 (37,52)$; $\text{H}_2\text{O} - 29,94 (29,10)$; $\text{Q} - 1,98 (2,00)$.

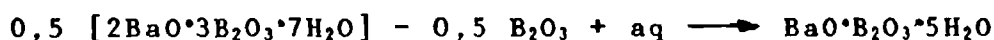
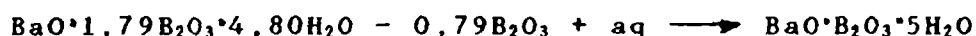
3.15. tabula.

Šķidro fāzu sastāva izmaiņas KBa 114.12 sintezē pārvēršanas reakcijā no bārija diborāta Ba 115.

Nr.	Pētāmais objekts	$\text{K}_2\text{O}, \%$	$\text{B}_2\text{O}_3, \%$	Q
1.	Sākuma sastāvs	5,20	6,10	1,59
	Šķidrā fāze eksp.	5,12	5,86	1,55
	Šķidrā fāze teor.	5,10	5,82	1,54

3.5. Bārija diborāta sintēze pārvēršanas reakcijās

Dotajā darbā tika izpētīta arī kristāliskā bārija diborāta $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ veidošanās vairākās pārvēršanās reakcijās no amorfā bārija borāta $BaO \cdot 1,79B_2O_3 \cdot 4,80H_2O$, bārija heksaborāta $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ un dibārija heksaborāta $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$. Pārvēršanas procesus apraksta ar sekojošām shēmām:



Visām sintēzēm izrēķinātās A punkta A_x un A_y koordinātes skat. 3.16. tabulā.

3.16. tabula.

A punkta koordinātes Ba 115 sintēzēm pārvēršanas reakcijās kālija borātu sistēmā.

Nr.	Pārvēršamais borāts	A_x	
1.	Ba 134	0	-44,48
2.	Ba 237	0	-11,12
3.	KBa 114.14	-30,09	-66,78
4.	amorfs borāts	0	-17,57

Borātu pārvēršanas reakciju pilnīgumu kontrolēja gan ar mikroskopa palīdzību novērojot izejvielas kristālu izzušanu un reakcijas rezultātā iegūstamā bārija diborāta kristālu veidoša-

nos, gan regulāri nosakot B_2O_3 un K_2O saturu šķidrās fāzēs un salīdzinot tos ar teorētiski izrēķinātajiem, skat. 3.17. tabulu. Reakcijas uzskatīja par notikušām, ja B_2O_3 un K_2O saturs šķidrās fāzēs atbilda teorētiski izrēķinātajam un, ilgstoši stāvot, tas vairs tālāk praktiski nemainījās.

3.17. tabula

Šķidrās fāzes sastāva izmaiņas Ba 115 sintēzē pārvēršanas reakcijās

Nr.	Pētāmais objekts	$K_2O, \%$	$B_2O_3, \%$	Q	Pārvēršamais borāts	
					$\%$	Formula
1.	Sākuma sastāvs	20,63	7,82	0,51	1,00	amorfs
	Šķidrā fāze eksp.	20,81	8,04	0,52		
	Šķidrā fāze teor.	20,90	8,08	0,52		
2.	Sākuma sastāvs	20,74	7,86	0,51	0,50	Ba 134
	Šķidrā fāze eksp.	20,77	8,02	0,52		
	Šķidrā fāze teor.	20,81	8,03	0,53		
3.	Sākuma sastāvs	18,64	2,95	0,21	1,00	Ba 237
	Šķidrā fāze eksp.	18,86	3,15	0,23		
	Šķidrā fāze teor.	18,82	3,09	0,22		

Cieto fāzu ķīmiskā un rentgenfāzu analīze apstiprināja, ka pārvēršanas reakcijas ir notikušas un visos eksperimentos ir izveidojies sintezējamais bārija diborāts $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$.

4. KRISTĀLISKU BĀRIJA BORĀTU SINTĒZE AMONIJA BORĀTU ŠĶĪDUMOS

Kristālisku bārija borātu sintēzes iespējas amonija borātu šķīdumos pētīja 5°C un 25°C temperatūrā. Cietajā fāzē ieguva trīs kristāliskus bārija borātus: bārija heksaborātu $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$, dibārija heksaborātu $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ un amonija-bārija borātu ar mainīgu ķīmisko sastāvu.

4.1. Bārija heksaborāts

Bārija heksaborātam ir vislielākā Q skaitliskā vērtība no visiem ūdens šķīdumos iegūtajiem zināmajiem bārija borātiem. No literatūras [9,61] datiem zināms, ka parasti sārmezņu metālu heksaborātu kristalizācijas lauki $K_2O-B_2O_3-H_2O$, kā arī $Na_2O-B_2O_3-H_2O$ un $(NH_4)_2O-B_2O_3-H_2O$ sistēmās atrodas nepiesātināto šķīdumu apgabalos zem sistēmas šķīdības izoterma borskābes, atbilstošā dekahorāta un atbilstošā tetraborāta kristalizācijas zariem. Teorētiski, salīdzinot visas trīs minētās sistēmas, secina, ka šo heksaborātu sintezēm vispiemērotākie ir amonija borātu šķīdumi, jo tiem ir relatīvi zema pH vērtība un pietiekoši plašs lauks zem dekahorāta un tetraborāta kristalizācijas zariem [92].

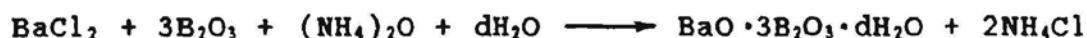
4.1.tabula

Ba 134 sintēzes reakciju A punkta koordinātes amonija borātu šķīdumos.

Nr.	Izejviela	A_x	A_y
1.	$BaCl_2$	12,0	48,10
2.	Ba 114	0	32,05
3.	Ba 237	0	24,04

Eksperimentāli bārija heksaborātu sintezēja apmaiņas reakcijā no bārija hlorīda, kā arī pārvēršanas reakcijās no bārija diborāta un dibārija heksaborāta. Attiecīgo reakciju A punktu koordinātes amonija borātu šķīdumos dotas 4.1. tabulā.

Apmaiņas reakcijā starp amonija borāta šķīdumu un bārija hlorīda šķīdumu bārija heksaborāta izveidošanos apraksta ar sekojošu shēmu:



Pievienojot amonija borātu šķīdumiem bārija hlorīda šķīdumu, izkrit baltas amorfas nogulsnes. Kristalizācija norisinās vairāku dienu laikā. Kristālus filtrē, mazgā un žāvē starp filtrpapīra loksnēm. Eksperimentālos datus pie 5°C skat. 4.2. tabulā. Izveidojoties bārija heksaborātam, šķīdrajā fāzē samazinās B₂O₃ un (NH₄)₂O saturs. Salīdzinot eksperimentāli noteiktos un teorētiski aprēķinātos šķīdro fāzu sastāvus, redzams, ka B₂O₃ saturs kļūdu robežās praktiski sakrīt, bet (NH₄)₂O saturs vairākos gadījumos ir ievērojami mazāks. To ir grūti izskaidrot.

Bārija heksaborāta kristalizācijas lauka robežas 5°C (skat. 4.1. att.) ir borskābes, amonija dekahlorāta un daļēji arī amonija tetraborāta kristalizācijas zari. Bāziskākos šķīdumos tas robežojas ar saliktā amonija-bārija borāta un dibārija heksaborāta Ba 237 kristalizācijas laukiem.

Bārija heksaborātu amonija borātu šķīdumos var iegūt, ja šķīdrajā fāzē B₂O₃ molārā attiecība pret (NH₄)₂O ir robežās no 1,1 līdz 3,4. Tam atbilst pH vērtību intervāls no 9,0 līdz 8,3. Kristalizācijas lauka robežas ir no 0,4 līdz 3,0 % B₂O₃ un no 0,1 līdz 0,9 % (NH₄)₂O.

Šķidrās fāzes sastāva izmaiņas bārija heksaborāta sintēzē
5°C amonija borātu šķīdumos.

Nr.	Pētāmais objekts	(NH ₄) ₂ O, %	B ₂ O ₃ , %	Q	BaCl ₂ , %
1.	Sākuma sastāvs	0,83	2,93	2,64	1,02
	Šķidrā fāze eksp.	0,57	1,90	2,49	
	Šķidrā fāze teor.	0,59	1,95	2,47	
2.	Sākuma sastāvs	1,01	3,02	2,64	2,57
	Šķidrā fāze eksp.	0,30	0,44	1,12	
	Šķidrā fāze teor.	0,39	0,47	0,90	
3.	Sākuma sastāvs	1,00	4,06	3,04	1,02
	Šķidrā fāze eksp.	0,73	2,97	3,03	
	Šķidrā fāze teor.	0,76	3,10	3,05	
4.	Sākuma sastāvs	1,10	2,95	2,00	0,50
	Šķidrā fāze eksp.	0,87	2,49	2,14	
	Šķidrā fāze teor.	0,99	2,47	1,87	
5.	Sākuma sastāvs	0,74	2,99	3,02	2,55
	Šķidrā fāze eksp.	0,09	0,41	3,30	
	Šķidrā fāze teor.	0,11	0,46	3,13	

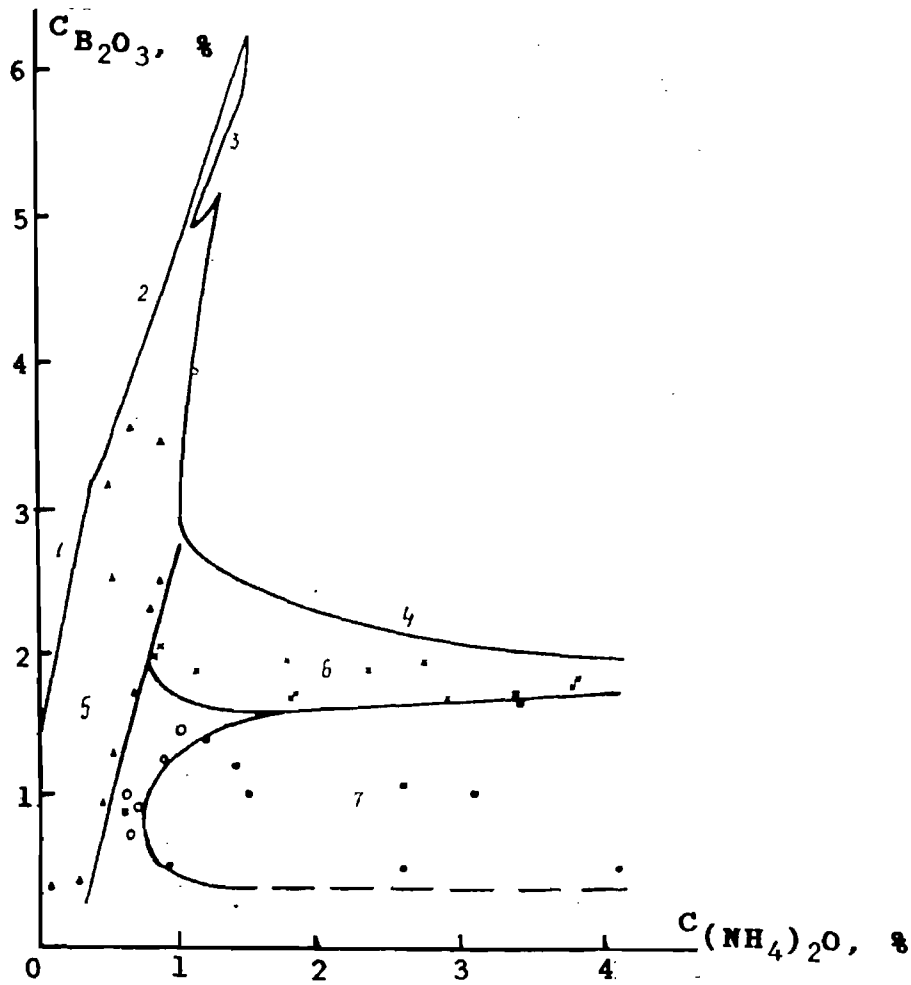
Eksperimenta apstākļos bārija heksaborātu izdevās iegūt arī šķīdumu skābākajā daļā ar B₂O₃ attiecību pret (NH₄)₂O līdz 6,9. Tam atbilst pH vērtības līdz 7,3. Taču iegūtajos paraugos ir ievērojami lielāks B₂O₃ saturs par teorētiski izrēķināto un līdz ar to lielāka arī Q vērtība. To var izskaidrot ar borskābes absorbciju uz bārija heksaborāta kristālu virsmas [3,42].

Bārija heksaborāta kristalizācijas lauks 25°C temperatūrā ir plašāks, salīdzinot ar to 5°C, skat. 4.2. att. Tā robežas ir no 1,3 līdz 5,6 % B₂O₃ un no 0,3 līdz 1,6 % (NH₄)₂O. Tam atbilst B₂O₃ molārā attiecība Q pret (NH₄)₂O šķidrājā fāzē no 1,0 līdz 7,9. Atbilstošais šķidrās fāzes pH intervāls ir no 7,3 līdz 9,2.

Bārija heksaborāta ķīmiskās analīzes rezultāti doti 2.2. tabulā. Ķīmiskās analīzes dati atbilst savienojuma formulai BaO × B₂O₃ · 4H₂O. Ūdens saturs gan paraugos svārstās, atsevišķos

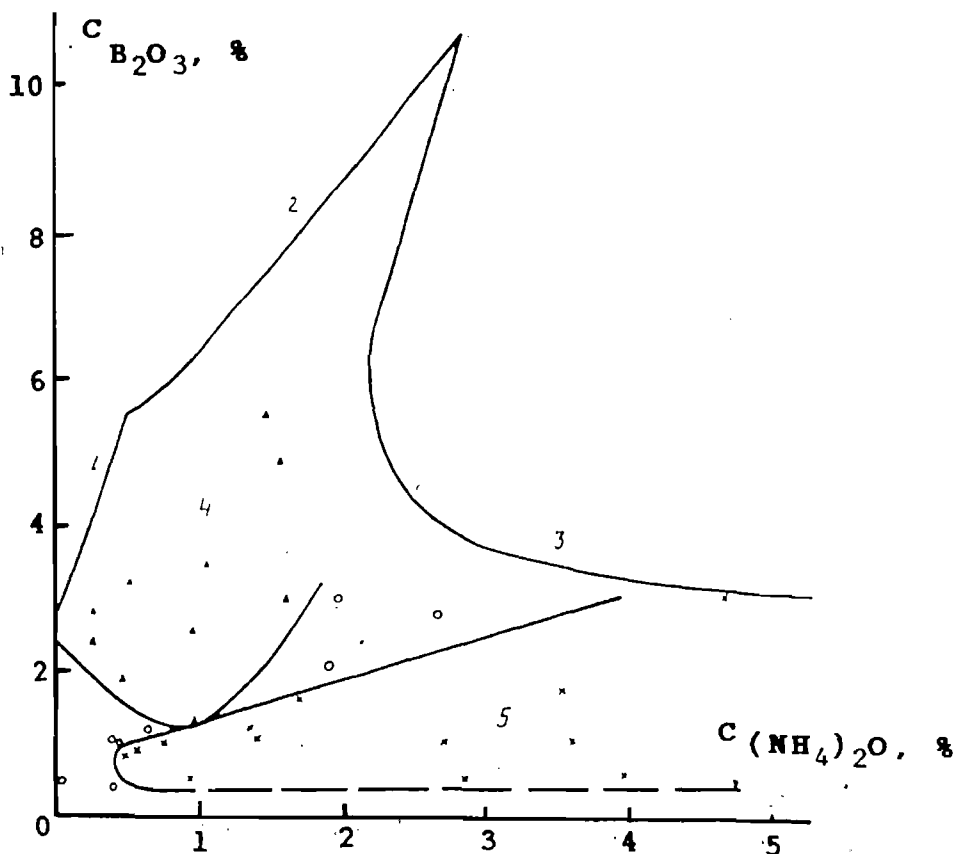
4.1. attēls.
Sistēma
 $(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 5°C.
▲ - c.f. Ba 134;
■ - c.f. Ba 237;
× - c.f. amonija-
bārija borāts;
○ - c.f. amorfs
borāts vai borātu
maisījums.

1 - borskābes kris-
talizācijas zars;
2- amonija dekaborāta
 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
kristalizācijas zars;
3- amonija tetrabo-
rāta $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
kristalizācijas zars;
4 - amonija oktabo-
rāta $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
kristalizācijas zars;
5 - bārija heksabo-
rāta $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(Ba 134) kristalizā-
cijas lauks;
6 - amonija-bārija
borāta kristalizāci-
jas lauks; 7 - dibā-
rija heksaborāta
 $2\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(Ba 237) kristalizā-
cijas lauks.



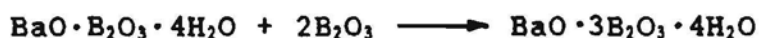
4.2. attēls.
Sistēma
 $(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 25°C.
▲ - c.f. Ba 134;
× - c.f. Ba 237;
○ - c.f. amorfs
borāts vai borātu
maisījums.

1 - borskābes kris-
talizācijas zars; 2-
amonija dekaborāta
 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
kristalizācijas zars;
3 - amonija tetrabo-
rāta $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
kristalizācijas zars;
4 - bārija heksabo-
rāta $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(Ba 134) kristalizā-
cijas lauks; 5 - di-
bārija heksaborāta
 $2\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(Ba 237) kristalizā-
cijas lauks.



gadījumos koeficients pirms ūdens simbola borāta formulā, kas uzrakstīta oksīdu veidā, ir līdz pat 4,4. Iespējams, ka paralēli bārija heksaborāta hidratam $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ (Ba 134) veidojas arī otrs hidratants $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ (Ba 135), kas arī aprakstīts [42]. Ar mikroskopa palīdzību atšķirt abu kristālhidrātu kristālus nav iespējams, arī to ISS ir ļoti līdzīgi.

Pārvēršanas reakcijā no bārija diborāta Ba 114 bārija heksaborāta sintēzi apraksta ar sekojošu shēmu:



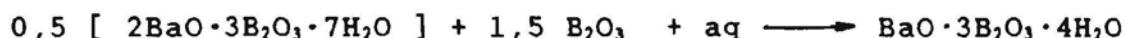
Reakcijas gaitā šķidrā fāzē samazinās B_2O_3 saturs. Šo borātu savstarpējās pārvēršanās iespējamība vispirms tika izrēķināta teorētiski pēc atbilstošajām formulām un vienādojumiem un pēc tam pārbaudīta praktiski. Eksperimentālie šķidrās fāzes sastāvi kļūdu robežas labi saskan ar teorētiski izrēķinātajiem, skat. 4.3. tabulu, bārija diborāta saturs sākuma sastāvā 0,5 %. Paraugs Nr. 1. sintezēts $25^\circ C$, bet Nr. 2. - $5^\circ C$. Cietās fāzes ķīmiskā un rentgenfāzu analīze apstiprina, ka viss bārija diborāts ir pārvērsts par bārija heksaborātu.

4.3. tabula.

Šķidrās fāzes sastāva izmaiņas bārija heksaborāta sintēzē pārvēršanas reakcijā no bārija diborāta.

Nr.	Pētāmais objekts	$(NH_4)_2O, \%$	$B_2O_3, \%$	Q
1.	Sākuma sastāvs	0,50	2,00	2,99
	Šķidrā fāze eksp.	0,47	1,82	2,90
	Šķidrā fāze teor.	0,50	1,78	2,66
2.	Sākuma sastāvs	0,50	2,00	2,99
	Šķidrā fāze eksp.	0,47	1,81	2,89
	Šķidrā fāze teor.	0,50	1,78	2,66

Dibārija heksaborāta Ba 237 pārvēršanās reakciju par bārija heksaborātu Ba 134 apraksta ar sekojošu shēmu:



Reakcijas gaitā B_2O_3 no šķidrās fāzes daļēji pāriet cietajā fāzē un tā saturs šķidrajā fāzē samazinās, bet $(NH_4)_2O$ saturs šķidrajā fāzē praktiski nemainās. Eksperimentālie dati doti 4.4. tabulā, bet sintēzes A punkta koordinātes 4.1. tabulā, Ba 237 saturs sākuma sastāvā 0,5 %. Tā kā eksperimentāli atrastās un teorētiski izrēķinātās B_2O_3 un $(NH_4)_2O$ skaitliskās vērtības praktiski sakrīt, var uzskatīt, ka borātu pārvēršana ir notikusi. Arī mikroskopā ir redzama raksturīgā aina un cietās fāzes ķīmiskās analīzes dati atbilst Ba 134 teorētiskajam ķīmiskajam sastāvam.

4.4. tabula.

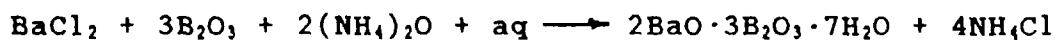
Šķidrās fāzes sastāva izmaiņas bārija heksaborāta sintēzē no dibārija heksaborāta.

Nr.	Pētāmais objekts	$(NH_4)_2O, \%$	$B_2O_3, \%$	Q
1.	Sākuma sastāvs	0,50	2,00	2,99
	Šķidrā fāze eksp.	0,47	1,89	2,77
	Šķidrā fāze teor.	0,50	1,85	2,98
2.	Sākuma sastāvs	0,50	2,00	2,99
	Šķidrā fāze eksp.	0,49	1,89	2,88
	Šķidrā fāze teor.	0,50	1,85	2,77

Pirmā sintēze veikta pie $5^\circ C$, bet otrā pie $25^\circ C$.

4.2. Dibārija heksaborāts

Kā jau iepriekš minēts, darbā [17] dibārija heksaborātu uzskata par nestabilu savienojumu, bet [45,46] tas ir iegūts amorfā veidā. Mums izdevās to sintezēt amonija borātu šķīdumos apmaiņas reakcijā pēc sekojošas shēmas:



Punkta A koordinātes ir $A_x = 16,23$ un $A_y = 32,55$.

Eksperimentālos datus par Ba 237 sintēzi $5^\circ C$ un $25^\circ C$ skat. 4.5. un 4.6. tabulās. Dibārija heksaborāts veidojas balta smalka

Šķidrās fāzes sastāva izmaiņas dibārija heksaborāta sintēzē apmaiņas reakcijā amonija borātu šķīdumos 5°C.

Nr.	Pētāmais objekts	(NH ₄) ₂ O	B ₂ O ₃	BaCl ₂	Q	pH
1.	Sākuma sastāvs	2,00	2,00	1,00	0,75	9,7
	Šķidrā fāze eksp.	1,75	1,61		0,68	
	Šķidrā fāze teor.	1,78	1,52		0,64	
2.	Sākuma sastāvs	2,00	2,00	2,00	0,75	9,5
	Šķidrā fāze eksp.	1,40	1,23		0,66	
	Šķidrā fāze teor.	1,55	1,03		0,50	
3.	Sākuma sastāvs	2,00	1,25	0,50	0,47	9,8
	Šķidrā fāze eksp.	1,50	1,02		0,51	
	Šķidrā fāze teor.	1,89	1,01		0,40	
4.	Sākuma sastāvs	1,00	1,25	0,50	0,94	9,3
	Šķidrā fāze eksp.	0,78	1,01		0,97	
	Šķidrā fāze teor.	0,88	1,01		0,86	
5.	Sākuma sastāvs	0,75	1,00	0,25	1,00	9,3
	Šķidrā fāze eksp.	0,63	0,90		1,06	
	Šķidrā fāze teor.	0,69	0,88		0,95	
6.	Sākuma sastāvs	1,10	0,75	0,50	0,51	9,8
	Šķidrā fāze eksp.	0,92	0,51		0,42	
	Šķidrā fāze teor.	0,98	0,50		0,38	

pulvera veidā. Mikroskopā kristālus saredzēt nav iespējams. Rentgenogrammas norāda, ka viela ir kristāliska. Kristalizācijas beigas noteica, analizējot šķidrās fāzes sastāvu un pēc tam salīdzinot ar teorētiski izrēķināto. Kad šķidrās fāzes sastāvs ilgstoši nemainījās, paraugus filtrēja. Salīdzinot eksperimentāli atrastos šķidrās fāzes sastāvus ar teorētiski izrēķinātajiem, redzams, ka, līdzīgi kā pie bārija heksaborāta sintēzes, B₂O₃ saturs praktiski sakrīt, bet (NH₄)₂O saturs ir nedaudz mazāks. Šīs sintēzes tika izmantotas arī Ba 237 kristalizācijas lauka noteikšanai 25°C, skat. 4.2. att. Tam ir ķīļveida forma un tas sniedzas līdz amonija tetraborāta kristalizācijas izotermai. Kristālisku Ba 237 amonija borātu sistēmā var iegūt, ja sintēzes beigu sastāva šķidrās fāzes Q ir robežās no 0,1 līdz 1,0, B₂O₃ saturs no 0,5 līdz 3,1%, bet (NH₄)₂O saturs no 0,5 līdz 4,7%.

4.6.tabula

Šķidrās fāzes sastāva izmaiņas dibārija heksaborāta
sintēze 25°C temperatūrā amonija borātu šķīdumos

Nr.	Pētāmais objekts	(NH ₄) ₂ O	B ₂ O ₃	BaCl ₂	Q	pH
1.	Sākuma sastāvs	2,00	2,00	1,00	0,75	9,6
	Šķidrā fāze eksp.	1,72	1,62		0,70	
	Šķidrā fāze teor.	1,78	1,52		0,64	
2.	Sākuma sastāvs	2,00	2,00	2,00	0,75	9,5
	Šķidrā fāze eksp.	1,33	1,20		0,67	
	Šķidrā fāze teor.	1,55	1,03		0,50	
3.	Sākuma sastāvs	3,00	1,25	0,50	0,31	10,3
	Šķidrā fāze eksp.	2,70	1,06		0,30	
	Šķidrā fāze teor.	2,90	1,01		0,26	
4.	Sākuma sastāvs	1,00	1,25	0,50	0,94	10,4
	Šķidrā fāze eksp.	0,76	0,99		0,97	
	Šķidrā fāze teor.	0,88	1,01		0,85	
5.	Sākuma sastāvs	1,00	1,25	1,00	0,94	9,0
	Šķidrā fāze eksp.	0,48	0,80		1,24	
	Šķidrā fāze teor.	0,76	0,76		0,75	
6.	Sākuma sastāvs	4,00	1,25	0,50	0,23	10,2
	Šķidrā fāze eksp.	3,57	1,06		0,22	
	Šķidrā fāze teor.	3,91	1,01		0,19	
7.	Sākuma sastāvs	0,75	1,00	0,25	1,00	9,2
	Šķidrā fāze eksp.	0,57	0,90		1,15	
	Šķidrā fāze teor.	0,69	0,88		0,95	
8.	Sākuma sastāvs	1,10	0,75	0,50	0,51	9,8
	Šķidrā fāze eksp.	0,93	0,51		0,41	
	Šķidrā fāze teor.	0,98	0,50		0,38	
9.	Sākuma sastāvs	4,10	3,25	0,50	0,59	10,0
	Šķidrā fāze eksp.	3,85	3,12		0,60	
	Šķidrā fāze teor.	4,01	3,02		0,56	
10.	Sākuma sastāvs	5,10	0,75	0,50	0,11	10,6
	Šķidrā fāze eksp.	4,74	0,53		0,08	
	Šķidrā fāze teor.	5,01	0,50		0,07	
11.	Sākuma sastāvs	3,10	0,75	0,50	0,18	10,4
	Šķidrā fāze eksp.	2,85	0,52		0,14	
	Šķidrā fāze teor.	3,00	0,50		0,12	

Šķidrās fāzes pH kristalizācijas lauka robežas mainās no 9,0 līdz 10,6.

5°C temperatūrā dibārija heksaborāta Ba 237 kristalizācijas lauks ir nedaudz mazāks, skat. 4.1. att. Tas robežojas ar amonija tetraborāta šķīdības izotermu, kā arī saliktā amonija-bārija borāta un bārija heksaborāta Ba 134 kristalizācijas laukiem. Mēģinājumos atrada, ka Ba 237 veidojas pie B₂O₃ satura no 0,5 līdz 1,7 %, bet (NH₄)₂O satura no 0,6 līdz 4,1% sintēzes beigu sastāva šķidrā fāzē. Tas atbilst Q vērtībām kristalizācijas laukā no 0,2 līdz 1,2 un šķidrās fāzes pH ir robežās no 9,3 līdz 10,5.

Dibārija heksaborāta ķīmiskās analīzes rezultāti doti 4.7. tabulā. Tur uzrādītie borāta paraugi sintezēti gan apmaiņas, gan pārvēršanas reakcijās, gan 5°C, gan arī 25°C. Ķīmiskās analīzes rezultāti kļūdu robežās atbilst borāta vienkāršākajai formulai 2BaO·3B₂O₃·7H₂O (Ba 237). Jāatzīmē, ka vairākos gadījumos ūdens saturs paraugā ir par apmēram 1% lielāks nekā atbilstoši borāta saīsinātajai formulai Ba 237.

4.7. tabula.

Dibārija heksaborāta ķīmiskais sastāvs

Nr.	BaO, %	B ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	Σ %	Q
1	48,2	32,7	19,9	100,8	1,49
2	48,0	33,0	19,7	100,7	1,52
3	48,7	33,8	19,4	101,9	1,52
4	47,9	33,1	19,7	100,7	1,52
5	48,1	32,8	20,3	101,2	1,50
6	47,9	32,4	20,7	101,0	1,49
7	47,9	32,9	20,8	101,6	1,51
8	47,2	32,5	20,3	100,0	1,51
9	48,3	32,8	19,1	100,2	1,50
10	47,7	32,4	20,4	100,5	1,50
Ba 237	47,80	32,54	19,66	100,00	1,00

5. BĀRIJA BORĀTU FIZIKĀLI ĶĪMISKIE PĒTĪJUMI

5.1. Bārija diborāts Ba 115

Bārija diborāts $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ (Ba 115) veidojas gan sistēmā $BaO-B_2O_3-H_2O$, gan arī tas sintezēts apmaiņas un pārvēršanās reakcijās kālija borātu šķīdumos. Tur noteikts arī tā kristalizācijas lauks $25^{\circ}C$. Amonija borātu šķīdumos bārija diborāts neveidojas tāpēc, ka tajos nav iespējams sasniegt diborāru kristalizācijai nepieciešamo pH vērtību, kura saskaņā ar literatūru [3] ir lielāka par 11.

Savienojuma ķīmisko sastāvu skat. 3.8. tabulā.

Noteikti $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ kristālu optiskie raksturlielumi:

$n_p = 1,556 \pm 0,001$; $n_n = 1,561 \pm 0,001$; $n_g = 1,574 \pm 0,001$. Optiskā zīme - pozitīva. Dzēšanas leņķis 8° .

Pirmo reizi veica Ba 115 rentgenogrammas indicēšanu un tā kristālu indicētu rentgenogrammu skat. 5.1. tabulā.

Sintezētajam Ba 115 noteikts blīvums $2,77 \text{ g/cm}^3$.

Sadarbībā ar Maskavas Universitāti izdarīja sintezētā $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ pilnu struktūranalīzi ar mērķi lokalizēt ūdeņraža atomu atrašanās vietas struktūrā un noteikt ūdeņraža saites ģeometriskos raksturlielumus. Savienojums kristalizējas monoklīnajā singonijā un tā elementāršūnas parametri ir sekojoši:
 $a = 5,961(3)$, $b = 15,16(1)$, $c = 8,543(6)$ Å, $\beta = 102,32(5)^{\circ}$,
 $Z = 4$, telpiskā grupa $P2_1/b$. Izrēķinātais blīvums $2,76 \text{ g/cm}^3$. Šie dati labi sakrīt ar literatūrā [37,38,41] uzdotajiem.

Ba 115 struktūras projekciju skat. 5.1. att.

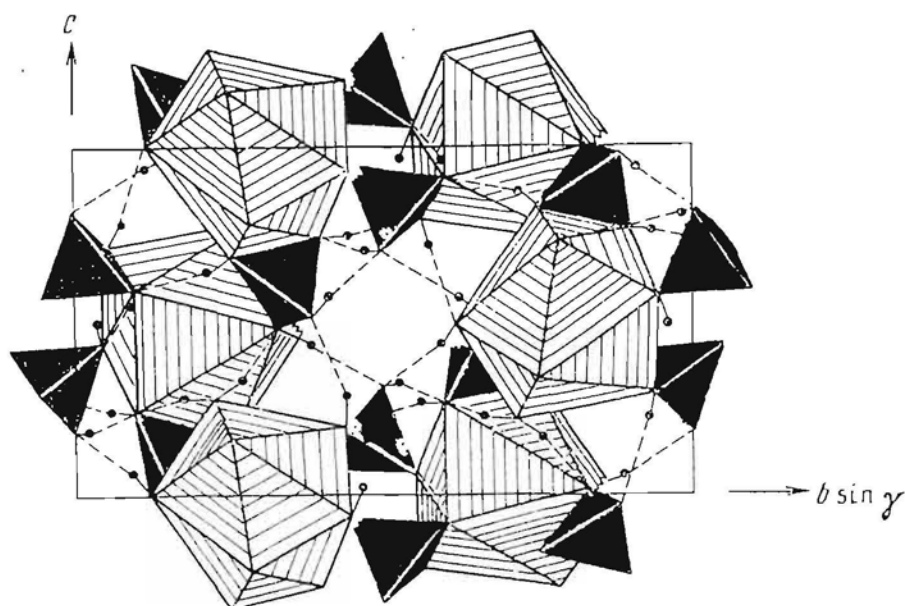
Ba 115 struktūrformula ir $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$. Bora atomi tā struktūrā atrodas tetraedriskā koordinācijā, veidojot divus

Bārija diborāta kristālu starpplakņu attālumi.

I/I_0	$d_{iR}, \text{Å}$	$d_{iR}, \text{Å}$	hkl	I/I_0	$d_{iR}, \text{Å}$	$d_{iR}, \text{Å}$	hkl
91	7,39	7,395	011	11	2,074	2,0721	204
98	5,80	5,802	100	60	2,049	2,0486	$21\bar{6}$
34	4,82	4,823	$11\bar{1}$	-	-	2,0481	035
-	-	4,802	110	20	2,029	2,0288	$13\bar{5}$
5	4,34	4,343	111	27	1,979	1,9779	$30\bar{2}$
34	4,26	4,256	013	33	1,974	1,9734	$14\bar{2}$
71	4,15	4,144	102	10	1,936	1,9340	300
34	3,78	3,785	$11\bar{3}$	25	1,8912	1,8923	$22\bar{6}$
100	3,69	3,698	022	7	1,8810	1,8870	027
27	3,44	3,443	120	6	1,8660	1,8647	224
4	3,22	3,224	023	27	1,8260	1,8235	311
26	2,98	2,976	122	25	1,8219	1,8193	$14\bar{4}$
17	2,85	2,844	104	13	1,7951	1,7952	$32\bar{2}$
40	2,81	2,805	$21\bar{1}$	10	1,7859	1,7858	233
43	2,79	2,799	031	13	1,7634	1,7652	$31\bar{5}$
-	-	2,789	024	-	-	1,7622	320
30	2,74	2,747	210	13	1,7281	1,7265	$32\bar{4}$
6	2,70	2,698	114			1,7256	$24\bar{2}$
7	2,69	2,691	$12\bar{4}$	18	1,7048	1,7058	$13\bar{7}$
35	2,64	2,637	$21\bar{3}$	10	1,6949	1,6961	236
98	2,61	2,607	211	-	-	1,6931	$24\bar{3}$
30	2,56	2,562	$13\bar{1}$	13	1,6515	1,6544	108
-	-	2,561	$20\bar{4}$	-	-	1,6488	313
-	-	2,559	130	10	1,5818	1,5813	152
30	2,48	2,482	131	-	-	1,5811	226
45	2,37	2,368	124	7	1,5012	1,5019	$24\bar{6}$
48	2,36	2,362	$13\bar{3}$	13	1,4763	1,4762	$25\bar{2}$
		2,361	$11\bar{6}$	12	1,4600	1,4608	$40\bar{4}$
51	2,359	2,3582	016	14	1,4487	1,4476	333
27	2,338	2,3318	115	6	1,4246	1,4256	060

Tabulas turpinājumu skat. nākošajā lapā.

27	2,198	2,2009	$13\bar{4}$	-	-	1,4239	$42\bar{7}$
-	-	2,1974	$22\bar{4}$	-	-	1,4236	$2.1.\bar{10}$
16	2,217	2,2129	213	7	1,4192	1,4190	$32\bar{8}$
4	2,170	2,1715	222	-	-	1,4189	061
14	2,131	2,1303	$12\bar{6}$	9	1,3534	1,3527	$1.1.\bar{11}$
11	2,128	2,1280	026				
27	2,111	2,1086	125				

5.1. attēls. $\text{Ba}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ struktūras bc projekcija.

kristalogrāfiski atšķirīgus B-O tetraedrus. Attālums starp bora atomu un skābekļa atomu pirmajā tetraedrā ir robežās 1,460 - 1,482 Å, bet otrajā no 1,472 līdz 1,494 Å. Vidējā tā vērtība pirmajam tetraedram sastāda 1,477 Å, bet otrajam 1,483 Å, skat. 5.2. tabulu. Atrasto ūdeņraža saišu koordinātes, skat. 5.3. tab.

5.2. tabula.

Starpatomu attālumi Ba[B(OH)₄]₂·H₂O struktūrā

Ba-desmitstūris		B1-tetraedrs		B2-tetraedrs	
Ba -01	2,812(3)	B1-01	1,482(5)	B2-02	1,488(5)
-02	2,811(3)	-06	1,460(5)	-03	1,494(5)
-02'	2,814(2)	-07	1,478(5)	-04	1,478(5)
-03	2,848(2)	-09	1,488(5)	-08	1,472(5)
-04	2,877(2)	Vidēja	1,477	Vidēja	1,483
-05	2,883(3)	01-06	2,464(4)	02-03	2,402(3)
-05'	2,832(3)	-07	2,418(3)	-04	2,408(3)
-07	2,848(2)	-09	2,377(4)	-08	2,398(4)
-08	2,975(3)	06-07	2,399(4)	03-04	2,421(3)
-09	3,002(2)	-09	2,378(4)	-08	2,464(4)
Vidēja	2,870	07-09	2,428(4)	04-08	2,433(4)
		Vidēja	1,411	Vidēja	2,421

5.3. tabula.

Ūdeņraža saišu ģeometriskie raksturlielumi Ba 115 struktūrā

O-H...O	O-H, Å	H...O, Å	O-O, Å	O-H...O, grādi
01-H1...07	0,72(4)	2,17(4)	2,886(4)	172(4)
02-H2...01	0,76(4)	2,00(4)	2,746(3)	165(4)
03-H3...06	0,81(4)	2,11(4)	2,914(4)	174(4)
04-H4...06	0,86(4)	1,99(4)	2,831(4)	168(4)
05-H5...08	0,93(4)	2,18(4)	2,996(4)	146(3)
05-H6...08	0,85(4)	1,87(4)	2,708(4)	171(4)
06-H7...08	0,67(4)	2,31(4)	2,978(4)	173(5)
08-H9...09	0,73(4)	2,10(4)	2,825(4)	175(4)
09-H10...03	0,62(4)	2,16(4)	2,802(3)	170(5)

Ar ūdeņraža saišu palīdzību B(OH)₄-tetraedri ir saistīti karkasā. Ba[B(OH)₄]₂·H₂O struktūrā bārija atomi koordinēti ar astoņām OH grupām un divām ūdens molekulām desmitstūros.

Ba-desmitstūri ar kopīgu šķautņu palīdzību saistīti bezgalīgās kolonās c ass virzienā.

Sadarbībā ar Kaļiņingradas Universitāti veikti Ba 115 kristālu pētījumi ar divkāršo KKR-KMR metodi.

Ba 115 KKR-KMR spektra skaitliskos raksturlielumus skat.

5.4. tabulā. No spektra izrēķināja saišu ^{10}B kvadrupolās konstantes un asimetrijas parametrus. Ba 115 strukturā ar KMR-KKR metodi atrada divus neekvivalentus bora atomu stāvokļus, kurus raksturo šādi parametri:

$$eQq_{zz}(L_1) = 1002 \pm 20 \text{ kHz}, \quad \eta(L_1) = 0,45 \pm 0,05$$

$$eQq_{zz}(L_2) = 742 \pm 20 \text{ kHz}, \quad \eta(L_2) = 0,40 \pm 0,05.$$

5.3.tabula.

Ba 115 KKR-KMR spektrs

Eksperimentālie dati		Interpretācija			Aprēķinu rezultāti	
Frekvence	Attiecība signāls/fons	Izotops	Stāvoklis	Pāreja	Frekvence	Attiecība signāls/fons
90	2,3	^{10}B	L_2	3-4	83	-
			L_1	2-3	89	0,5
100	2,5	^{10}B	L_2	3-5	92	0,3
			L_1	3-4	107	-
130	2,6	^{10}B	L_1	1-3	108	1,3
150	3,5	^{10}B	L_1	3-5	123	0,7
			L_2	2-4	142	0,5
160	1,5	^{10}B	L_2	2-5	151	2,3
			L_2	1-4	157	1,6
180	2,5	^{10}B	L_2	5-6	177	-
			L_2	5-7	177	0,3
190	3,5	^{11}B	L_2	+1/2-+3/2	182	-
		^{10}B	L_2	4-6	187	0,2
220	1,5	^{10}B	L_2	4-7	187	1,3
			L_1	2-4	197	0,8
240	1,5	^{10}B	L_1	2-5	212	2,9
			L_1	1-4	216	2
260	3	^{10}B	L_1	5-6	237	-
			L_1	5-7	237	0,2
270	1,5	^{11}B	L_1	1/2-3/2	248	-
			^{10}B	L_1	4-6	252
320	1,5	^{10}B	L_1	4-7	253	1,1
			L_2	3-6	269	0,2
340	1,5	^{10}B	L_2	2-7	328	4,5
			L_2	1-6	344	3,1
370	2,6	^{10}B	L_2	1-7	344	5,9
			L_1	3-6	360	0,4
450	3,6	^{10}B	L_1	2-7	450	4,7
			L_1	1-6	468	3,2
480	4,0	^{10}B	L_1	1-7	469	6,1

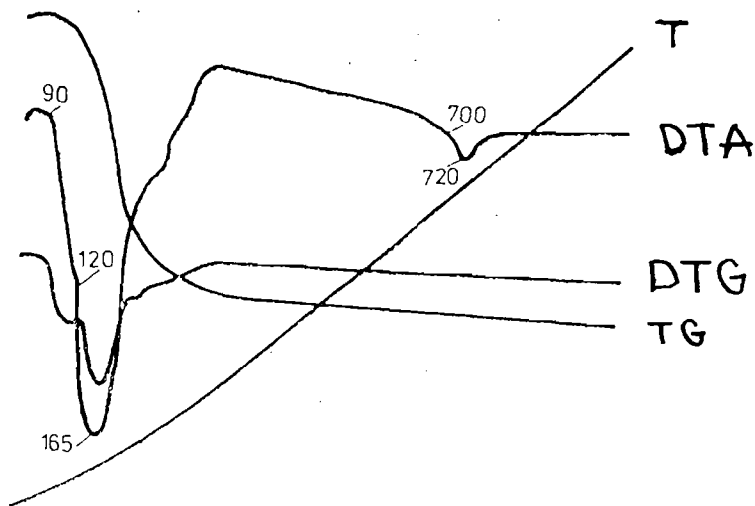
Iegūtie rezultāti lieliski saskan ar rentgenstruktūranalīzes datiem par divu nekvivalentu bora-skābekļa tetraedru eksistenci $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$ strukturā.

Ba 115 infrasarkanais absorbcijas spektrs norāda, ka viss bors borātanjonā atrodas tetraedriskā koordinācijā. Literatūrā neizdevās atrast publicētu Ba 115 spektru, ko varētu izmantot salīdzināšanai. Ba 115 absorbcijas joslu maksimumi ir sekojoši:

3080	1680	<u>1260</u>	<u>1160</u>	<u>910-990</u>	820	746	<u>510</u>	428
3250							528	
3320							560	
3470								

Bārija diborāta Ba 115 ISS joslu identifikāciju veica saskaņā ar literatūras [83-85] datiem. Platā absorbcijas josla starp $990 - 910 \text{ cm}^{-1}$ attiecas uz $B_{(4)}-O$ saites valentajām svārstībām. Par H_2O molekulu klātbūtni savienojumā liecina absorbcijas maksimums pie 1680 cm^{-1} , kuru rada saites H-O-H deformācijas svārstības. Plašā absorbcijas josla $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ saistīta ar valentajām svārstībām OH-grupās.

Ba 115 termoanalītiskās līknes skat. 5.2. attēlā. Vielas atūdeņošana sākas pie 90°C , DTA līknes slīpuma maiņa pie 120°C liecina, ka notiek vairāku procesu pārklāšanās. Endotermiskais efekts sasniedz maksimālo ātrumu pie 165°C . No DTG līknes rakstura secina, ka paraugs vispirms zaudē vienu molu ūdens, bet pēc tam divos paņēmienos visu pārējo ūdeni. Tas notiek relatīvi tuvās temperatūrās, jo visi efekti pārklājas. No TG līknes izrēķinātie kopējie masas zudumi ir 29%, kas atbilst visa ūdens daudzuma iztvaikošanai. Otrs, relatīvi mazāks endotermiskais efekts sākas pie 700°C un sasniedz maksimālo ātrumu pie 720°C . Tas, acīmredzot, attiecas uz kādu fāzu pāreju. Ba 115 termiskie dati visumā sakrīt ar literatūrā [35] minētajiem.



5.2. attēls. Ba 115 termoanalītiskās līknes.

5.2. Dibārija heksaborāts Ba 237

Līdz šim literatūrā neaprakstītais dibārija heksaborāts $2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ veidojas sistēmā $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 25°C un 50°C . Tas iegūts amonija borātu šķīdumos 5°C un 25°C , kuros noteikti arī tā kristalizācijas lauki. Šo savienojumu iespējams sintezēt kālija borātu sistēmā 25°C . Tas veidojas nepiesātināto šķīdumu apgabalā zem kālija tetraborāta šķīdības izoterma virs bārija diborātu kristalizācijas laukiem.

Savienojuma ķīmiskās analīzes dati doti 4.7. tabulā.

Ba 237 rentgenogrammu skat. 5.4. tabulā. Tā kā pagaidām dibārija heksaborātu Ba 237 nav izdevies sintezēt pietiekami lielu monokristālu veidā, tā struktūrpētījumi nav veikti.

Dibārija heksaborāta $2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eksperimentāli noteiktais blīvums pie 25°C ir $2,90\text{ g/cm}^3$.

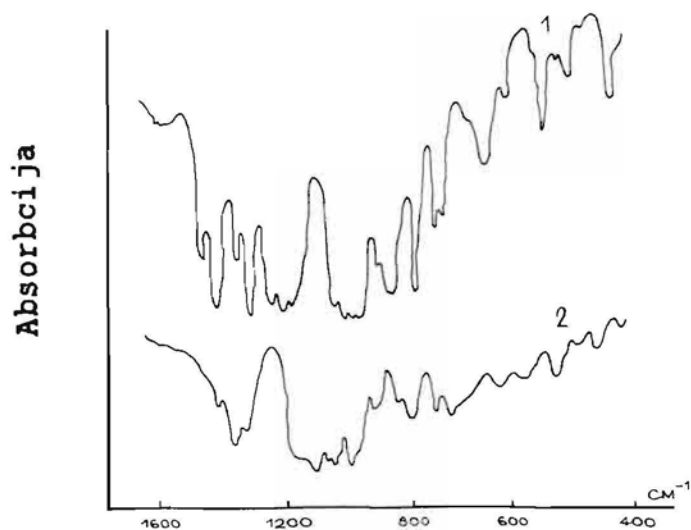
Pēc sava ķīmiskā sastāva šis savienojums ir meijerhofferīta $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ca 237) analogs. Ca 237 ir zināma borātanjona

5.3. tabula.

Dibārija heksaborāta Ba 237 starpplakņu attālumi

Nr.	d/n	I/I ₀	Nr.	d/n	I/I ₀
1.	5,75	5	13.	2,76	7
2.	5,44	4	14.	2,63	1
3.	4,42	5	15.	2,60	2
4.	4,29	9	16.	2,54	4
5.	3,96	4	17.	2,44	4
6.	3,80	4	18.	2,34	1
7.	3,54	1	19.	2,28	3
8.	3,43	3	20.	2,22	3
9.	3,12	6	21.	2,13	3
10.	3,06	10	22.	2,07	7
11.	2,96	3	23.	2,02	5
12.	2,88	2	24.	1,97	2

uzbūve: $[B_3O_3(OH)_3]^{2-}$, tas ir salas veida triborātsjons ar diviem bora tetraedriem un vienu trīsstūri, tam noteikti kristāliskā režģa parametri u.c. raksturlielumi. Ba 237 infrasarkanā absorbcijas spektru un termoanalītiskās līknes salīdzināja ar analogiem Ca 237 raksturojumiem. Abus ISS spektrus skat. 5.3. attēla. Ca 237 ISS izmantots no literatūras [93].



5.3.attēls. Ba 237 (1) un Ca 237 (2) ISS.

Abu vielu ISS ir līdzīgi galveno absorbcijas joslu izvietojuma un intensitātes ziņā, skat. 5.3. att. un 5.5. tabulu, novērojamas arī daļējas atšķirības. Ba 237 ISS spektram raksturīga liela absorbcija diapazonos 950-1050, 1150-1280, 1320-1500 cm^{-1} .

Tas norāda, ka borātanjonā bors ir gan trigonālā, gan tetragonālā koordinācijā. Diapazonā no 400 līdz 1050 cm^{-1} Ba 237 spektrs atkārto Ca 237 spektru, absorbcijas maksimumi ir nedaudz

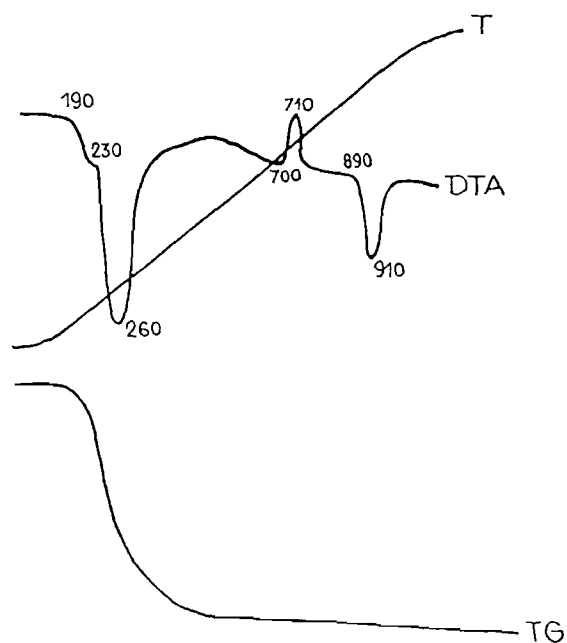
5.5. tabula.

<u>Ba 237 un Ca 237 ISS galvenās absorbcijas joslas</u>							
Ba 237	3030	2490	1620	<u>1448</u>	<u>1337</u>	<u>1224</u>	1192
	3355	2600		1488	1362	1263	
	3530	2690					
Ca 237	3050			1400	1360		1140
	3310			1441			
	3420						
	3480						
	3600						
Ba 237	1020	915	<u>804</u>	703	604	<u>537</u>	426
	1060	965	878	732	638		473
		998					494
Ca 237	1026	904	837	723	617	527	430
	1044	950		798	682	580	469
	1085	970					497

nobidīti uz īsāko viļņu pusi. Spektri atšķiras diapazonā virs 1150 cm^{-1} . Ba 237 spektrā parādās jauna intensīvas absorbcijas josla ar trīs maksimumiem starp 1150-1280 cm^{-1} , bet Ca 237 šajā diapazonā tādas nav. Saskaņā ar literatūras [85] datiem, šajā diapazonā absorbciju izsauc $\text{B}_{(4)}\text{-O-B}_{(4)}$ saišu svārstības. Absorbcijas joslas pie 1620 cm^{-1} attiecas uz H-O-H saišu deformācijas svārstībām ūdens molekulās, bet 3030, 3355 un 3530 cm^{-1} uz OH-grupas valentajām svārstībām.

Ba 237 DTA liknei raksturīgi vairāki efekti: pie 190°C sākas endotermisks efekts, kurš sasniedz maksimālo ātrumu pie 230°C, tam seko strauja DTA liknes slīpuma maiņa ar otru endotermisko

efektu, kura maksimālais ātrums ir pie 260°C. Tālāk līdz pat "borātu pārgrupēšanai" endotermiskie efekti netiek novēroti. No TG līknes izrēķinātie masas zudumi līdz 230°C sastāda 2,8%, pārējais ūdens iztvaiko pakāpeniski. "Borātu pārgrupēšanās" eksotermiskais efekts sākas pie 700 un process sasniedz maksimumu ātrumu pie 710 grādiem. Dibārija heksaborāta sadalīšanās produkti sāk kust 890°C. Ba 237 termoanalītiskās līknes ir līdzīgas Ca 237 līknēm, salīdzinājumā ar Ca 237, Ba 237 atūdeņošana sākas 40 grādus ātrāk, bet "borātu pārgrupēšanās" - jau 70 grādus ātrāk.



5.4.attēls. Ba 237 termoanalītiskās līknes.

No visu datu kopuma var izdarīt secinājumu, ka sintezētais Ba 237 varētu būt Ca 237 analogs un saturēt salas veida tribo-rāciju. Tā iespējamā struktūrformula ir $Ba[B_3O_3(OH)_3] \cdot H_2O$.

5.3. Bārija heksaborāts Ba 134

Bārija heksaborāts $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ veidojas visās trīs minētajās sistēmās. Tā eksperimentāli noteiktais blīvums ir $2,59 \text{ g/cm}^3$, kas labi saskan ar literatūras [42] datiem.

ISS spektrā galvenie absorbcijas maksimumi ir:

1640	1323	1140	1018	934	817	734	683	583	437
	1365	1190		963	879			597	

Eksperimentāli sintezētā Ba 134 ISS absorbcijas maksimumi atbilst literatūras [61] datiem. ISS joslu identifikācijai izmantoja literatūru [83-85]. Plašā absorbcijas josla starp $1300-1500 \text{ cm}^{-1}$ atbilst $B_{(3)}-O$ valentajām svārstībām, bet absorbcijas josla ar maksimumiem pie 963 un 1018 cm^{-1} - $B_{(4)}-O$ valentajām svārstībām. Saiti $B_{(3)}-O-B_{(3)}$ raksturo valentās svārstības ar absorbcijas maksimumu pie 1323 cm^{-1} ; saiti $B_{(4)}-O-B_{(4)}$ - pie 1140 cm^{-1} , bet saiti $B_{(4)}-O-B_{(3)}$ starp 1000 un 1130 cm^{-1} . Absorbcijas joslu pie 1190 cm^{-1} attiecina uz $B_{(3)}-OH$ valentajām svārstībām. Saites $B_{(3)}-O-B_{(3)}$ deformācijas svārstībām atbilst absorbcijas maksimums pie 734 cm^{-1} , bet saites $B_{(4)}-O$ un $B_{(3)}-O$ deformācijas svārstības spektrā parādās ar maksimumiem pie 437 , 583 , 597 un 683 cm^{-1} . Uz OH grupu deformācijas svārstībām attiecas absorbcijas maksimumi pie 817 un 879 cm^{-1} , bet uz ūdens molekulām pie 1683 un 1640 cm^{-1} .

Iespējams, ka sintezētais bārija heksaborāts satur salas veida heksaborātjonu $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ un tā struktūrformula ir $Ba[B_6O_7(OH)_6] \cdot H_2O$.

5.4. Bārija diborāts Ba 114

Bārija diborāts $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ (Ba 114) sintezēts kālija

borātu šķīdumu koncentrētākos apgabalos salīdzinot ar bārija diborātu Ba 115. Savienojuma ķīmisko sastāvu skat. 3.9. tabulā. Tā kā literatūrā par to ir salīdzinoši daudz datu, tad tā zināmas fizikāli-ķīmiskās īpašības īpaši nepētīja.

Līdzīgi kā Ba 115, arī šo savienojumu izpētīja ar KKR-KMR metodi. Eksperimentālos datus skat. 5.6. tabulā. No literatūras [31-34] zināms, ka Ba 114 struktūrformula ir $Ba[B(OH)_4]_2$. Iegūtie KKR-KMR rezultāti rāda, ka $Ba[B(OH)_4]_2$ struktūrā ir četri nekvivalenti tetraedriski bora atomu stāvokļi ar šādiem raksturlielumiem:

$$\begin{aligned} eQq_{zz}(L_1) &= 904 \pm 20 \text{ kHz}, & \eta(L_1) &= 0,55 \pm 0,05; \\ eQq_{zz}(L_2) &= 707 \pm 20 \text{ kHz}, & \eta(L_2) &= 0,45 \pm 0,05; \\ eQq_{zz}(L_3) &= 568 \pm 20 \text{ kHz}, & \eta(L_3) &= 0,54 \pm 0,05; \\ eQq_{zz}(L_4) &= 1279 \pm 20 \text{ kHz}, & \eta(L_4) &= 0,99 \pm 0,05. \end{aligned}$$

Tas atbilst darbam [33], kur ar rentgenstruktūranalīzes palīdzību arī ir atrasti četri kristalogrāfiski dažādi bora-skābekļa tetraedri.

5.6. tabula.

Ba 114 KKR - KMR spektrs

Eksperimentālie dati			Interpretācija		Aprēķinu rezultāti	
Frekvence	Attiecība signāls/fons	Izotops	Stāvoklis	Pāreja	Frekvence	Attiecība signāls/fons
70	1,5	^{10}B	L_3	2-3	61	0,1
			L_3	3-5	69	1,5
			L_3	1-3	69	0,6
80	1,8	^{10}B	L_2	3-4	76	-
			L_2	1-3	76	1,3
			L_4	4-5	79	1
			L_4	3-4	82	0,3
90	2,0	^{10}B	L_2	3-5	87	0,7
			L_1	3-4	90	0,2
			L_1	2-3	95	0,1
110	3,5		L_1	1-3	109	0,7

5.6. tabulas turpinājums.

Eksperimentālie dati			Interpretācija		Aprēķinu rezultāti	
Frekvence	Attiecība signāls/ fons	Izotops	Stāvoklis	Pāreja	Frekvence	Attiecība signāls/ fons
130	3,5		L ₁	3-5	109	1,3
			L ₃	2-4	117	0,8
			L ₃	1-4	126	2,1
			L ₃	2-5	129	3,0
			L ₃	5-6	131	-
140	2,0	¹⁰ B	L ₃	5-7	132	0,1
			L ₂	2-4	139	0,8
			L ₃	+1/2→+3/2	143	
			L ₃	4-6	144	0,1
			L ₃	4-7	144	0,9
150	3,0	¹⁰ B	L ₂	2-5	150	2,9
			L ₂	1-4	152	2,0
160	3,0	¹⁰ B	L ₄	3-5	161	2,5
			L ₂	5-6	167	-
			L ₂	5-7	167	0,2
190	2,0	¹¹ B	L ₂	+1/2→+3/2	175	
			L ₂	4-6	178	0,1
			L ₂	4-7	178	1,1
			L ₁	2-4	186	0,7
200	2,5	¹⁰ B	L ₃	3-6	200	0,8
			L ₁	1-4	200	1,9
			L ₁	2-5	205	2,8
			L ₁	5-6	209	-
			L ₁	5-7	209	0,2
			L ₁	+1/2→+3/2	227	
			L ₁	4-6	228	0,1
230	2,5	¹⁰ B	L ₁	4-7	229	1,0
			L ₁	2-3	246	-
			L ₄	5-6	251	-
250	3,5	¹⁰ B	L ₄	1-3	252	0,2
			L ₂	3-6	254	0,4
			L ₄	5-7	257	0,2
			L ₃	2-7	261	4,7
			L ₃	1-6	269	3,1
			L ₃	1-7	270	5,9
			L ₂	2-7	317	4,7
260	2,5		L ₁	3-6	319	0,7
			L ₄	2-4	328	0,4
320	1,5		L ₄	4-6	330	0,5
			L ₂	1-6	330	3,3
			L ₂	1-7	330	6,1
			L ₄	1-4	335	1,1
			L ₄	4-7	336	2,1
			L ₄	+1/2→+3/2	354	
			L ₄	2-5	407	2,9
410	2,5	¹⁰ B	L ₄	3-6	412	1,7
			L ₁	2-7	415	4,3
425	3,5		L ₁	1-6	428	3,0
			L ₁	1-7	429	5,7
670	3,5	¹⁰ B	L ₄	2-7	664	4,8

Saskaņā ar [33] bora skābekļa tetraedros ir šādi starpatomu attālumi, skat. 5.7. tabulu.

5.7. tabula.

Starpatomu attālumi $Ba[B(OH)_4]_2$ strukturā, Å

B1-tetraedrs	B2-tetraedrs	B3-tetraedrs	B4-tetraedrs
B1-01 1,37	B2-05 1,50	B3- 09 1,63	B4-013 1,47
-02 1,43	-06 1,54	-010 1,47	-014 1,53
-03 1,54	-07 1,45	-011 1,39	-015 1,55
-04 1,49	-08 1,46	-012 1,44	-016 1,46
Vidēja 1,46	vidēja 1,49	Vidēja 1,48	Vidēja 1,50

S E C I N Ā J U M I

1. Sistēmā $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 25°C eksistē piecas stabilas cietās līdzsvara fāzes: borskābe H_3BO_3 , bārija heksaborāts $\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (apzīmējot ar saīsināto formulu Ba 134), dibārija heksaborāts $2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (apzīmējot ar saīsināto formulu Ba 237), bārija diborāts $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (apzīmējot ar saīsināto formulu Ba 115) un bārija hidroksīds $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

2. Ievadot bārija jonus amonija borātu šķīdumos, atkarībā no šķidrās fāzes sastāva reakcijas beigās, 5°C rodas trīs kristāliski bārija borāti: bārija heksaborāts $\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ba 134), dibārija heksaborāts $2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ba 237) un saliktais amonija-bārija borāts ar mainīgu ķīmisko sastāvu. 25°C amonija borātu šķīdumos ievadot bārija jonus, rodas kristālisks bārija heksaborāts $\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ba 134) un dibārija heksaborāts $2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ba 237). Noteikti šo savienojumu aptuvenie kristalizācijas lauki abās temperatūrās.

3. Kristālisku bārija diborātu izveidošanai nepieciešamo kālija borātu pārākumu apmaiņas reakcijās atkarībā no kālija borātu šķīdumu sastāva var noteikt pēc šim darbam speciāli izveidotas aprēķinu formulas. Teorētiskos secinājumus apstiprina eksperimentāli iegūtie rezultāti. Formula ir spēkā arī kalcijs diborātu $\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ un $\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sintēzēm.

4. Bārija diborāta $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ba 115) kristalizācijas laukam kālija borātu šķīdumos 25°C ir ķīļveida forma un tā robežas ir B_2O_3 molārās attiecības pret K_2O šķidrājā fāzē (apzīmēta ar Q) skaitliskās vērtības no 1,0 līdz 0,2. Salīdzinājumā ar kalcijs diborātu kristalizācijas laukiem tas ir daudz plašāks.

5. Kālija-bārija oktaborāta kristalizācijas lauks 25°C

kālija borātu šķīdumos atrodas nepiesātināto šķīdumu apgabalā zem kālija borātu šķīdības izoterma. 25°C veidojas divu kristālhidrātu maisījums: $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ (KBa 114.12) un $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 14H_2O$ (KBa 114.14). Arī 5°C veidojas abu kristālhidrātu maisījums, bet pārsvarā ir $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 14H_2O$ (KBa 114.14). 35°C kristalizējas tikai $K_2O \cdot BaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ (KBa 114.12).

6. Dibārija heksaborāta $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ (Ba 237) infrasarkanais absorbcijas spektrs liecina, ka tā sastāvā ietilpstošajā borātanjonā bora koordinācijas skaitlis ir gan trīs, gan četri. $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ termoanalītiskās līknes ir raksturīgas borātam ar nelielu ūdens saturu. Visu datu kopums norāda, ka sintezētais savienojums varētu saturēt salas veida triborātjonu $[B_3O_3(OH)_4]^{2-}$ un tā iespējamā struktūrformula ir $Ba[B_3O_3(OH)_4] \cdot H_2O$.

7. Bārija diborāts $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ (Ba 115) kristalizējas monoklīnajā singonijā ar sekojošiem elementāršūnas parametriem:

$a = 5,961(3)$, $b = 15,16(1)$, $c = 8,543(6)$ Å, $\beta = 102,32(5)^\circ$, $Z = 4$, telpiskā grupa $P2_1/b$. Izrēķinātais blīvums $2,76 \text{ g/cm}^3$, bet eksperimentāli noteiktais - $2,77 \text{ g/cm}^3$. Sintezētā $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ struktūrformula ir $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$. Tā struktūrā bora atomi atrodas tetraedriskajā koordinācijā, veidojot divus kristalogrāfiski atšķirīgus B-O tetraedrus. Precizēti Ba 115 kristāliskās struktūras parametri un noteiktas ūdeņraža saišu atrašanās vietas tajā. Pirmo reizi veikta šī savienojuma rentgenogrammas indicēšana.

8. Ar KKR-KMR metodes palīdzību $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$ atrasti divi neekvivalenti bora atomu stāvokļi bora-skābekļa tetraedros. Tas atbilst rentgenstruktūranalīzes datiem. Savienojuma $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ struktūrā ar KKR-KMR metodes palīdzību atrasti četri neekvivalenti bora atomu stāvokļi bora-skābekļa tetraedros, kas arī atbilst rentgenstruktūranalīzes datiem.

7. Ba 237 kristāliskā veidā sintezēts pirmoreiz.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th Edition. Boron compounds. 3rd Suppl. Vol. 2. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1987, p. 41- 184.
2. Николаев А.В. Физико-химическое изучение природных боратов. - М.-Л., Изд. АН СССР, 1947. - 240 с.
3. Кешан А.Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. - Рига, Изд. АН ЛатвССР, 1955. - 180 с.
4. Самсонов В.Г. и др. Бор, его соединения и сплавы. - Киев, Изд. АН Украинской ССР, 1960. - 590 с.
5. Шварц Е.М. Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями. - Рига, Зинатне, 1969. - 70 с.
6. Годе Г.К. Трехкомпонентные системы с борной кислотой. - Рига, Зинатне, 1969. - 70 с.
7. Годе Г.К. Синтезы боратов. ч.1. - Рига, ЛГУ ротапринт, 1971. - 58 с.
8. Годе Г.К. Синтезы боратов. ч.2. - Рига, ЛГУ ротапринт, 1972. - 64 с.
9. Годе Г.К. Бораты щелочноземельных металлов. - Рига, Зинатне, 1986. - 167 с.
10. Шварц Е.М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами. - Рига, Зинатне, 1990. - 414 с.
11. Берлин А.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. - М., Госхимиздат, 1950. - 105 с.
12. Горбов А.Ф. Геохимия бора. - Л., Недра, 1976. - 207 с.
13. Кондратьева В.В. Рентгенометрический определитель боратов. - Л., Недра, 1969. - 248 с.

14. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. - М., Наука, 1964. - 284 с.
15. Эристави Д.И., Броучек Ф.И. Аналитические методы определения бора. - Тбилиси, Мецниереба, 1965. - 126 с.
16. Звиедре И.И. Кристаллические структуры группы синтетических боратов. Изв. АН ЛатвССР., Серия химическая, 1981, № 5, с. 548-556.
17. Sborgi U. - Atti Accad. Linc., 1914, t. 23, N 5, p. 719-721.
18. Силинь Э.Я., Шварц Е.М., Озолиньш Г.В. Классификация и кристаллохимическая роль молекулярной воды в боратах. ЖСХ, 1981, т.22, № 3, с. 131-149.
19. Малинко С.В., и др. Минералы бора. - М., Недра, 1991. - 232 с.
20. Бораты и боратные системы. Отв.ред. Г.Я.Слайдинь. - Рига, Зинатне, 1978. - 150 с.
21. Исследование синтетических боратов. Межвед. сб. научных тр. Под ред. Г.К.Годе. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1981. - 154 с.
22. Бораты народному хозяйству. Под ред. Г.К.Годе. - Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1982. - 135 с.
23. Gmelins. Handbuch der anorganischen Chemie. System Nummer 30. Barium. - Berlin, 1932. - S.295-299.
24. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur achten Auflage. Bd.28, Borverbindungen, T. 7. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975, S.16-198.
25. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Achte vollig neu bearbeitete Auflage. Boron Compounds. 1st Suppl. Vol.1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1980, p.172 - 250.

26. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th Edition. Boron Compounds. 2nd Suppl. Vol. 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983, p. 205-303.
27. Mellor J.W. In : A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry.- London, 1929, vol. 5, p. 47 - 121.
28. Pascal P. Nouveau Traite de Chemie Minerale.- Paris, 1958, T.4, p. 898 - 903.
29. Кешан А., Купак Э., Вимба С. Диборат бария. - Изв. АН ЛатвССР, 1951, № 3, с. 463-468.
30. Вимба С.Г., Иевиньш А.Ф., Озол Я.К. Тетрагидрат дибората бария $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$. - ЖНХ, 1958, т.3, № 2, с. 325-327.
31. Кравченко В.Б. О кристаллической структуре $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$. - ЖСХ, 1963, т.4, № 5, с. 768-770.
32. Кравченко В.Б. ЖСХ, 1964, т. 5, с. 317.
33. Кравченко В.Б. Кристаллическая структура $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O = Ba[B(OH)_4]_2$. - ЖСХ, 1965, т.6, № 5, с. 724-728.
34. Озол Я.К., Иевиньш А.Ф. К структуре бората бария $BaOx \cdot xB_2O_3 \cdot 4H_2O$. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1966, № I, с. 82.
35. Озол Я.К., Иевиньш А.Ф., Вимба С.Г.. Пентагидрат дибората бария. - ЖНХ, 1957, т.2, № 10, с. 2423-2425.
36. Озол Я., Иевиньш А. Точное определение параметров элементарной ячейки кристаллов пентагидрата дибората бария $BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$. - Изв. АН ЛатвССР, 1959, № 8, с. 91-93.
37. Озол Я., Вимба С., Иевиньш А. Структура дибората бария $BaB_2(OH)_2O_3 \cdot 4H_2O$. - Изв. АН ЛатвССР, 1960, № 3, с. 125-126.
38. Озол Я.К., Иевиньш А.Ф., Печ Л.Я. Структура монобората бария $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$. - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим., 1967, № 3, с.382.

39. Kytschabsky L. Neubestimmung der Kristallstruktur des $BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$. - Deutsche Akademie der Wissenschaften der DDR. 1967, Bd.9, H.6.-7, S. 512-515.
40. Озол Я.К., Иевиньш А.Ф., Печ Л.Я. Кристаллическая структура монобората бария $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$. - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим. 1968, № 6, с. 654-659.
41. Kutschabsky L. The crystal structure of $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$. Acta crystallogr. B, 1969, V.B25, Nr.9, p.1811-1816.
42. Кешан А., Купакс Е. Гексаборат бария. - Труды ИХ АН ЛатвССР, 1950, т.1, с. 62-67.
43. Плышевский Ю.С., Леонтьев И.А., Смирнова Г.М. Физико-химические свойства гексабората бария. - ЖХХ, 1963, т. 8, № 12, с. 2811-2812.
44. Шишкина З.И., Сушкова С.Г., Габова Е.Л. Исследование гексаборатов щелочноземельных металлов методом ИК-спектроскопии. - Труды Уральского научно исследовательского химического института УНИХИМ. Выпуск 32, Свердловск, 1973, с. 109-112.
45. Карибян А.Н., Бурназян А.С., Бабаян Г.Г., Синаян И.М. Физико-химическое изучение системы $Ba(OH)_2 - H_3BO_3 - H_2O$ при $30^\circ C$. - Арм.хим. журнал, 1971, т.24, № 1, с.22-26.
46. Карибян А.Н., Бурназян А.С., Бабаян Г.Г., Акопян Ф.В. Получение боратов бария. - Пром-ность Армении. 1974, № 7, с. 38-39.
47. Кешан А., Стрейпа И. Октаборат калия-бария. - Изв. АН ЛатвССР, 1954, № 5, с. 105-111.
48. Саука Я.Я. Кристаллы октаборатов калия-кальция, калия-стронция, калия-бария. - ЖСХ, 1966, т.1, с. 453-457.

49. Годе Г.К., Майоре И.В. Октаборат рубидия-бария. - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим., 1976, № 3, с. 344-346.
50. Валяшко М.Г., Годе Г.К. О связи формы выделения боратов из растворов с величиной рН. - ЖЛХ, 1960, т.5, № 6, с. 1316-1328.
51. Годе Г.К. Об условиях синтеза кристаллических боратов кальция в водном растворе. - В кн.: Бораты и боратные системы. - Рига, 1978, с. 17-37.
52. 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.
53. Годе Г.К., Кука П.Я. Образование кристаллических боратов кальция в растворах боратов калия. - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим., 1965, № 6, с. 656-661.
54. Годе Г.К. Использование точки пересечения прямых кристаллизации (точка А) в синтезах боратов щелочноземельных металлов. - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим., 1987, № 6, с. 643-649.
55. Годе Г.К. Об условиях синтеза боратов кальция по реакции обмена. - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим., 1971, № 5, с.618-619.
56. Кука П.Я.,Годе Г.К. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим., 1969, № 2, с. 245-246.
57. 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°C . - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим., 1970, № 1, с. 23-25.
58. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - Изд. 5-е, перераб. и доп. - М., Химия, 1979, 480 с.
59. E.Jansons, J.Putniņš. Analītiskās ķīmijas teorētiskie pamati. R., Zvaigzne, 1973, 404.lpp.

60. Шварц Е.М. Первые шаги в изучении строения боратов и их состояния в водном растворе. - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим. 1981, № 5, с. 525-529.
61. Года Г.К. Синтез и свойства кристаллических боратов щелочноземельных металлов, выделяемых из водных растворов. - Диссерт. на соиск. докт. хим. наук, Рига, 1973, 281 с.
62. H.-A. Lehmann, K.Muhmel, Sun Dzui-Fang. Uber ein niederes Hydrat und eine neue Tieftemperaturform des Barium (1:1) borates.- Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. Band 355, 1967, Heft 6-7, S. 238-241.
63. C.L.Christ. Crystal chemistry and systematic classification of hydrated borate minerals.- Amer. Mineralogist, 1960, Vol. 45, N 3-4, p.334-340.
64. Christ C.L., Clark J.R. A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates.- Phys. Chem. Minerals, 1977, vol.2, N 1-2, p.59-87.
65. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.-Л., Химия, 1965, 976 с.
66. Года Г.К. Синтетические бораты кальция. - В кн.: Высокотемпературные неорганические соединения. - Киев, Наукова Думка, 1965, с. 339-358.
67. Ткачев К.В., Плышевский Ю.С. Технология неорганических соединений бора. - Л., Химия, 1983, 208 с.
68. Кантеева И.А., Леонтьева И.А., Ткачев К.В., Габова Е.Л. Термическая дегидратация гексаборатов металлов II группы. - Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 6, с. 1102-1103.
69. Ткачев К.В., Леонтьева И.А. Термический анализ неорганических боратов. - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим. 1989, № 1.,

с. 30-32.

70. Tennyson Ch. Eine Systematik der Borate auf kristallchemischer Grunde.-Fortschr. Miner., 1963, Bd.41, Nr.1, S. 64-91.
71. Zobetz E. Über die Gestalt von BO_3 -Gruppen.- Z. für Kristallogr., 1982, Bd.160, S. 81-92.
72. Абдуллаев Г.К., Агаев А.М. Систематика и генезис борокислородных радикалов в структурах боратов. - В кн.: Вопросы минералогии, Баку, 1984, с. 3-8.
73. Heller G. A Survey of Structural Types of Borates and Polyborates.- Topics in Current Chemistry, 1986, Vol. 131, p. 39-97.
74. Lehmann H.-A. Zum Stande der Chemie borsaurer Salze.- Z.Chem., 1963, Hf.8, S. 284-291.
75. Heller G. Darstellung und Systematisierung von Boraten und Polyboraten.- Fortschr. der chem. Forsch., 1970, Bd.15, Hf. 2, S.206-280.
76. Farmer J.B. Metall Borates.- Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 1982, Vol. 25, p. 187-237.
77. Тарасевич Б.П., Кузнецов Е.В. Прогресс полимерной химии боратов. - Успехи химии, 1987, т.56, вып.3, с.353-392.
78. Симонов М.А., Белов И.В. Развитие принципов второй главы кристаллохимии силикатов применительно к кристаллическим структурам боратов. - минералогический журнал, 1979, т. I, с. 19-24.
79. Бокий Г.Б., Кравченко В.Б. Кристаллохимическая классификация боратов. - ЖСХ, 1966, т.7, № 6, с. 920-937.
80. Симонов М.А., и др. Кристаллические структуры группы природных и синтетических Ca - и Ca , $\text{Mg}(\text{Mn})$ - боратов. - В кн.: Бораты и боратные системы, Рига, Зинатне, 1978, с. 60-71.

81. Симонов М.А. Кристаллические структуры большой группы природных Са, Mg (Mn) - боратов и некоторых синтетических. - Вестник Московского Университета, 1975, № 3, с. 15-28.
82. Švirksts J. Bārija borātu sintēze amonija borātu šķīdumos un īpašību izpēte. Diplomdarbs. Rīga, 1982, 80. lpp.
83. Плюснина И.И., Харитонов Ю.А. Кристаллохимические особенности и инфракрасные спектры поглощения боратов и боросиликатов. - ЖСХ, 1963, т.4, № 4, с. 555-568.
84. Ахманова М.В. Применение ИК-спектров поглощения к исследованию структуры природных боратов. - ЖСХ, 1962, т. 3, № I, с. 28-34.
85. Власова Е.В., Валяшко М.Г. Инфракрасные спектры поглощения водных боратов. - ЖНХ, 1966, т. II, № 7, с. I539-I547.
86. Валяшко М.Г., Власова Е.В. К вопросу о боратных комплексах в водных растворах. - Вестник Московского Университета, 1967, № 3, с. 75-77.
87. Буман Р.К. Объемная вакуумная установка для измерения сорбции аргона.- Рига, ЛГУ, 1986, 39 с.
88. Valodis J. Praktiskie darbi fizikālajā ķīmijā. Rīga, 1972, 1. d., 64-65. lpp.
89. Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Vol. V. Suppl. London, New York, Longman, 1980, 71.p.
90. Weir C.E. Infrared Spectra of the Hydrated Borates.- J. Res. National Bureau of Standards, 1966, Vol.70A, N2, p. 153-164.
91. Ross S.D. Borates.- The Infrared Spectra of Minerals, 1974, p. 205.-226.

92. Клявиня Л.А., Беркис М.К. Гексаборат стронция. В кн.:
Исследование синтетических боратов. Рига, ЛГУ, 1981,
с. 106-112.
93. Moenke H. Mineralspektren.- Berlin, Akademie-Verlag. Т. 1.,
1962, S. 10.-21.
94. Справочник экспериментальных данных по растворимости
многокомпонентных водно-солевых систем. Под ред. А.Д.
Пельша. - М. : Химия, 1973, - т.1, книга 2. - с.896-898.

AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS PAR BORĀTIEM

1. Швиркст Я.Я. Исследование бората бария и аммония. – В кн.: Исследование синтетических боратов. Рига, 1981, с. II3 – II7.
2. Годе Г.К., Швиркст Я.Я. Исследование бората бария и аммония. // Химия кислородных соединений бора. Тезисы доклада. Рига, 1981, с. 43-44.
3. Годе Г.К., Клявиня Л.А., Карлсон И.М., Калькис В.Я., Швиркст Я.Я. Прибор для смешивания и предотвращения сцементации твердых фаз при химических процессах. – Инф. листок ЛГУ, Рига, 1984, 2 с.
4. Годе Г.К., Швиркст Я.Я. Дибарий гексаборат $2\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ba 237). – Изв. АИ ЛатвССР, сер.хим., 1985, № 1, с. I4-I7.
5. Годе Г.К., Швиркст Я.Я. Условия образования дибората бария $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ba II5) по реакции обмена и некоторые его свойства. – Изв. АН ЛатвССР, сер.хим., 1985, № 5, с. 548-552.
6. Вилциньш В.Я., Годе Г.К., Швиркст Я.Я. Синтез и исследование октабората калия-бария $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. 4-ая областная межвузовская студ.научн.техн.конф. Тезисы доклада. Куйбышев. 1985, с.10.
7. Годе Г.К., Швиркст Я.Я., Антропа А.Я. Термические исследования тетрабората таллия (Tl I23). – Изв. АИ ЛатвССР, сер.хим., 1985, № 5, с. 545-547.
8. Швиркст Я.Я., Годе Г.К. Исследование растворимости в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . // Химия и технология неорганических соединений бора. Тезисы доклада. Рига, 1987, с. 223-224.

9. Швиркст Я.Я., Годе Г.К. Синтез и изучение свойств дибарий гексабората $2\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. // Химия и технология неорг.соед. бора. Тезисы доклада. Рига, 1987, с. 224.
10. Швиркст Я.Я., Кондратьева В.В., Годе Г.К. Кристаллохимическое исследование дибората бария $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ba II5) - - Изв.АН ЛатвССР, сер.хим., 1987, № 2, с. 218-220.
11. Швиркст Я.Я., Годе Г.К., Вилциньш В.Я. Синтез и исследование октабората калия-бария. // Химия и технология неорг. соед. бора. Тезисы доклада. Рига, 1987, с. 225.
12. Швиркст Я.Я., Годе Г.К., Кондратьева В.В. Синтез и исследование дибората бария $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. // Химия и технология неорг.соед.бора. Тезисы доклада. Рига, 1987, с. 225-226.
13. Швиркст Я.Я., Миронович А.А., Буман Р.К., Годе Г.К. О возможности изучения низкотемпературной сорбции аргона на некоторых боратах бария. // Химия и технология неорг. соед. бора. Тезисы доклада. Рига, 1987, с. 227-228.
14. Годе Г.К., Клявиня Л.А., Швиркст Я.Я. и др. Способ получения кристаллического дибората бария. А.с. СССР, 1611861, С 01 В 35/12, С 01 F 11/00. Заяв. 20.12.1988.
15. Годе Г.К., Швиркст Я.Я. Физико-химическое исследование системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . // 7-ое Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы доклада. Фрунзе, 1988, с. 207-208.
16. Симонов М.А., Карпов О.Г., Швиркст Я.Я., Годе Г.К. Локализация атомов водорода в кристаллической структуре $\text{Ba}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. - Кристаллография, 1989, т.34, вып.5, с. 1292-1294.

17. Молчанов С.В., Анферов В.П., Швиркст Я.Я., Года Г.К.
Исследование диборатов бария методом двойного ЯНР-ЯМР
резонанса. - Изв. АН ЛатвССР, сер.хим., 1990, № 2, с.
192-195.
18. Gode H., Švirksts J. The Solubility Isotherms of the System
 $BaO-B_2O_3-H_2O$. - Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 1992, Nr.4,
455.-457.lpp.

✓
10/11/92