

БОРАТЫ НАРОДНОМУ ХОЗЯЙСТВУ



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

БОРАТЫ НАРОДНОМУ ХОЗЯЙСТВУ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Под ред. проф. Г. К. Года

Латвийский государственный университет им. П. Стучки
РИГА 1982

РИГА 1-82

Бораты народному хозяйству : Сборник науч. трудов / Под ред. Г. К. Года. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1982. — 135 с.

Настоящий сборник научных трудов посвящен вопросам химии боратов. В сборнике 13 статей. По сравнению с предыдущими изданиями, в которых в основном освещаются теоретические вопросы, в настоящем сборнике главное внимание уделяется практическому использованию научных результатов многолетних исследований в высших научных учреждениях и научно-исследовательских институтах.

Изложенный материал представляет интерес для сотрудников проектных, научных учреждений и научно-исследовательских институтов, аспирантов и всех работающих в области химии боратов.

По данной тематике ЛГУ им. П. Стучки были выпущены научные сборники в 1978 и 1981 гг.

Табл. 30, ил. 30, список лит. 257 назв.

Редакционная коллегия:

профессор, д-р хим. наук Г. К. ГОДЕ (отв. ред.)
профессор, д-р хим. наук Е. М. ШВАРЦ
Д. П. СПРИЦЕ

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Латвийского государственного университета им. П. Стучки от 28 мая 1982 года.

Б 205С2—139у—38.82.180200000
М812(11)—82

© Латвийский государственный университет им. П. Стучки, 1982



СОДЕРЖАНИЕ

<i>Смирнова Г. М., Габова Е. Л., Ткачев К. В., Плышевский Ю. С.</i> Применение синтетических боратов	5
<i>Некрасова И. М., Плышевский Ю. С., Некрасов М. М.</i> Электрические свойства некоторых боратов	13
<i>Шумкова Н. Г., Федюшкин Б. Ф.</i> Кинетика дегидратации ортоборной кислоты	21
<i>Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Дзене А. Е., Бернани А. А., Тельженская П. Н., Путнинь А. Я., Сенникова Л. М., Калве И. А.</i> Экстрагенты борной кислоты	36
<i>Смирнов А. А., Фроловский Е. Е.</i> Разработка технологии извлечения бора из гидроминерального сырья	50
<i>Клявиня Л. А.</i> Борсодержащие бессвинцовые глазури для производства гончарных изделий	61
<i>Пищ И. В.</i> Применение борных соединений для производства керамических красок	70
<i>Седмале Г. П., Линдинь Л. Ф., Седмалис У. Я., Фомина А. Э.</i> Стекла и глазури на основе системы $\text{SiO}-\text{B}_2\text{O}_3$ с небольшим содержанием P_2O_5	78 88
<i>Годе Г. К., Борсодержащие вяжущие материалы</i> <i>Нохрин С. С., Кочергин В. П., Метальников Б. И.</i> Воздействие расплавленных боратов на металлы группы железа	97
<i>Куприй В. З., Луненюк-Бурмакина В. А.</i> Исследование соединений, образующихся в системе	

борат щелочного металла — пероксид водо-
рода

102

Хомутов Н. Е., Торопцева Н. Т., Нифтулла-
ева Т. А., Федоровский Н. Н., Заходяки-
на Н. А., Хачатурян О. Б., Малин О. Г., Ва-
сильева Л. А., Артюхин А. И. Электросинтез,
физико-химические свойства перборатов и их
применение в народном хозяйстве

110

Годе Г. К. Синтетические бораты как наполни-
тели для производства пористых и самозату-
хающих изделий из пластмасс

122

13	Нардатов Н. М., Плещинский Ю. С., Некрасов М. М. Электронные свойства некоторых боратов
19	Шуклов Н. Т., Фёдоровский Ф. К., Князев И. А., Шварц Е. М., Никитин Р. И., Давыд А. Е., Яков А. А., Ткачевская И. И., Патина А. И., Семикова Л. М., Калес Н. А. Экстракция борной кислоты
36	Смирнов А. М., Фёдоровский Ф. К., Раздобудильная Л. А. Боросоединения в гидроминеральной сырьевой базе
50	Каванин Л. А. Боросоединения в бесташном сырье для производства тонированных изделий
61	Линь Н. В. Применение борных соединений для производства керамических красок
70	Седуканов Е. П., Шабалин Я. Ф., Сабалин Я. Я., Фомина А. Э. Стекла в газовой фазе на основе системы $CaO-B_2O_3$ с переменным содержанием P_2O_5
78	Лодз Е. К. Боросоединения как тугоплавкие материалы
88	Ноздрин С. С., Ковальский В. Н., Мельников Е. М. Водородные восстановительные бораты на основе тугоплавких металлов
97	Куркин В. Э., Яковлев Ю. Я., Яковлев В. А. Исследования в области синтеза боросоединений

УДК 661.8.612.004.14

**Г. М. Смирнова, Е. Л. Габова, К. В. Ткачев,
Ю. С. Плышевский**

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРАТОВ

Уральский научно-исследовательский химический институт

Области применения боратов чрезвычайно многочисленны и разнообразны. Трудно найти такую отрасль промышленности (включая обрабатывающую промышленность) и сельского хозяйства, где бы не использовались в том или ином виде борная кислота или бораты.

Столь разнообразное применение боратов обусловлено специфическими свойствами боркислородной группы, поведением борат-ионов в водной среде, способностью образовывать устойчивые перекисные соединения и рядом других свойств борсодержащих соединений.

Важной особенностью борнокислых солей различных металлов-боратов, является то, что их свойства зависят не только от наличия борного ангидрида, но и обуславливаются природой металла. Общим свойством боратов является их малая летучесть при нагревании и плавлении. Все это позволяет получать бораты с определенными потребительскими свойствами.

В последние годы в нашей стране разработана технология получения боратов различных металлов и проведены исследования по определению областей их применения в разных отраслях народного хозяйства. Бораты кальция, калия, цинка, свинца, бария, аммония и др. испытаны с положительным эффектом в различных отраслях промышленности и в сельском хозяйстве.

Из всего многообразия областей применения боратов выделяются наиболее крупные: производство стекла, стекловолокна и других стекловидных материалов (эмалей, глазури и т. п.), моющих и отбеливающих средств. Структура потребления боратов на европейском и американском континентах несколько разли-

чается, главным образом за счет доли их потребления в составе моющих средств (в Европе эта доля значительно выше). Однако общей закономерностью является то, что в перечисленных выше нескольких областях потребления используется более 75% производимых боратов.

На стеклообразующих свойствах борного ангидрида основано применение боратов в производстве стекла, стекловолокна, эмалей и глазурей. Присутствие борного ангидрида позволяет снизить температуру плавления стекла. Еще более важное значение имеет его способность улучшать качество стекла. Борный ангидрид снижает коэффициент термического расширения стекла, придавая тем самым ему теплостойкость и устойчивость к тепловым ударам, увеличивает механическую прочность и химическую стойкость стекла, улучшает его оптические свойства.

Вследствие этого бораты широко применяются для производства термически стойких стекол типа пирекс, предназначенных для изготовления самой разнообразной продукции, например, промышленных стеклянных трубопроводов, бытовой теплостойкой посуды и др. На основе бора производится стекло для изготовления химической лабораторной посуды, медицинское, оптическое, электровакуумное и другие виды специальных стекол, а также листовое и бутылочное.

В стекольном производстве, как правило, с технической точки зрения возможно применение любого бората при условии качественной и количественной совместимости катиона с данным составом в целом. В случае такой взаимозаменяемости основным фактором, обуславливающим выбор бората, является цена единицы B_2O_3 . Поэтому, например, за рубежом в производстве натриевых борсиликатных стекол, в том числе в производстве стекловаты для теплоизоляции — основной области применения, используют буру, являющуюся наиболее дешевым первичным продуктом. Для этой цели используются также разорит — обогащенный природный борат натрия. С другой стороны, стекловолокно, используемое в качестве активного наполнителя пластмасс или тканей, не должно содержать натрия, и в этом случае предпочтительно применять бораты кальция.

Отечественными исследователями проведены работы по определению возможности использования синтетических боратов при варке различных сортов стекла.

Как показали испытания, борат кальция может быть применен в производстве листового и посудного стекла, бесцветной стеклянной тары (включая медицинское стекло), термометрических и химлабораторных стекол.

Введение бората кальция в шихту увеличивает химическую и термическую устойчивость, улучшает кристаллизационные свойства стекла. По сравнению с используемой в стекловаренной промышленности борной кислотой борат кальция обладает следующими преимуществами.

1. Равномерное распределение в шихте.
2. Возможность увлажнения шихты до 4% на существующем оборудовании (не комкуется, не слеживается).
3. Не требуется дополнительной обработки перед употреблением.
4. Удобство при химическом анализе сырья.
5. Уменьшение угара до 3% по сравнению с 15% на борной кислоте.

В настоящее время ряд стекольных заводов страны использует борат кальция вместо борной кислоты.

Исследованиями было установлено также, что использование бората кальция при варке алюмоборосиликатного стекла (для производства стекловолокна) позволяет в несколько раз сократить потери борного ангидрида за счет меньшей летучести бората по сравнению с борной кислотой.

Испытания боратов калия, бария и свинца в производстве различных сортов стекла показали, что стекла на основе этих боратов хорошо варятся, прозрачны, без заметных цветовых оттенков, с улучшенными оптическими характеристиками.

Использование пентабората калия при варке электровакуумного стекла имеет ряд преимуществ по сравнению с борной кислотой и поташом.

1. Пентаборат калия имеет постоянный химический состав, незначительное количество примесей, не гигроскопичен, не комкуется, количество связанной воды примерно в 2 раза меньше, чем в борной кислоте.

2. Вследствие меньшей летучести пентабората калия в процессе варки, а также меньшей агрессивности его по сравнению с поташом увеличивается износоустойчивость огнеупорной кладки стекловаренных печей.

3. Использование пентабората калия вместо борной кислоты и поташа сокращает транспортные расходы на сырье, облегчает хранение сырья и приготовление шихты.

4. Шихта с пентаборатом калия не комкуется, что облегчает ее механизированную загрузку в стекловаренную печь.

Использование бората свинца для производства сортовой посуды, художественных изделий позволяет снизить улетучивание свинца с 30 до 5% и борного ангидрида — с 20 до 5—7%; снизить пылеунос; ускорить процесс варки и осветление на 20—30%;

заменить токсичный свинцовый глет на менее токсичное соединение — борат свинца.

На основе боратов кальция, бария, свинца и пентабората калия были приготовлены и испытаны стеклосмазки, применяемые для горячей обработки металлов давлением. Испытания показали, что шихты для смазок на основе боратов металлов легче составляются и провариваются, чем с применением обычного сырья. Варка смазок протекает при более низких температурах, и они получаются более однородными. Огнеупор печи выдерживает большее количество варок. Полученные смазки обладают более высокими защитными и смазывающими свойствами, чем изготовленные из обычного стекловаренного сырья. Получаемые изделия имеют высокое качество поверхности.

Одной из важнейших областей применения боратов является производство эмалей для покрытия металлических изделий (ванн, холодильников, газовых плит, химической аппаратуры, посуды и др.), где используются бура и борная кислота. Введение их в состав эмалей обеспечивает хорошее смачивание поверхности металла, что особенно важно для грунтовых эмалей. Изменением содержания борного ангидрида достигают необходимого коэффициента термического расширения эмали, чтобы предотвратить ее растрескивание при изменениях температуры. Кроме этого, бор оказывает благотворное действие на химическую стойкость, прочность на сжатие и разрыв, эластичность и другие механические свойства эмалей.

В керамической технологии бораты используются в качестве одного из основных компонентов при изготовлении легкоплавких глазурей для гончарных изделий, изделий из фарфора и фаянса, облицовочной керамической плитки, устойчивых к образованию трещин.

Благодаря присутствию боратов обеспечивается, кроме того, высокая степень блеска, которую при отсутствии борного ангидрида можно достичь лишь обжигом при умеренных температурах с применением токсичных соединений свинца.

Разработана большая группа грунтовых и некоторых покровных малоборных многокальциевых эмалей на основе бората кальция. Эти эмали легкоплавки, декоративны и отличаются высокой химической устойчивостью, что дает возможность использовать их для защиты от коррозии стальных изделий.

На ряде предприятий страны, выпускающих хозяйственно-бытовые и санитарно-технические стальные эмалированные изделия, применяются грунтовые и покровные эмали на основе бората кальция.

В настоящее время синтетический борат кальция успешно применяется также в производстве глазурей для керамической облицовочной плитки. С использованием бората кальция разработаны составы нефритованных глазурей для гончарных и фаянсовых изделий.

Пентаборат калия, гексабораты кальция и стронция, как показали испытания, также могут являться эффективными компонентами в составе глазурей, используемых в плиточном производстве. Глазурное покрытие на основе этих боратов отличается ровным разливом, белизной, блестящее и хорошо заглушенное.

По сравнению с глазурями, где оксиды кальция, стронция, калия вводятся с другими компонентами, глазури с боратами характеризуются более низкой температурой плавления, в среднем на 30—50° С. Кроме того, составы глазурей с боратами дают возможность повысить скорость обжига на поточно-конвейерных линиях, что дает экономию топлива, продлевает срок эксплуатации сетчатого или роликового транспортера щелевых печей.

На основе боратов свинца, цинка и пентабората калия разработаны составы легкоплавких глазурей для керамических изделий. Полученные глазури хорошо окрашиваются окислами металлов и пигментами, прозрачные, термостойкие.

Большая доля производимых боратов используется в производстве пербората натрия, применяющегося в основном в составе синтетических моющих средств в качестве отбеливающего компонента. Перборат оказывает мягкое отбеливающее действие, поэтому используется и для отбеливания синтетических тканей. После потери кислорода в процессе отбеливания белья образуется разбавленный раствор метабората натрия, благодаря щелочности которого нейтрализуются кислые примеси и усиливается действие мыла и моющих средств, а благодаря способности боратного иона растворять протеин легче удаляются пятна.

В настоящее время содержание пербората натрия в стиральных порошках в европейских странах повысилось до 25% вследствие некоторого снижения температуры стирки (отбеливающее действие пербората натрия проявляется при температуре выше 55° С, а наиболее эффективен он при кипячении).

В США применение пербората при стирке ограничено, так как там принята низкая температура стирки (~50°). В больших количествах при стирке в США традиционно применяется бура. Перборат натрия используется также в составах отбеливающих, чистящих, дезинфицирующих средств и в текстильной промышленности.

Хорошо зарекомендовал себя в нашей стране в качестве борного сырья при получении пербората натрия синтетический борат кальция. Одним из главных преимуществ при его применении является высокая чистота продукта, обеспечивающая стабильность его при длительном хранении.

В течение многих лет бораты используют для придания огнестойкости бумаге, стройматериалам и тканям, в частности, материалам на основе целлюлозы. Буру и борат аммония вводят в различные огнестойкие составы, используемые при производстве древесностружечных плит, пенопластов, для пропитки текстильных изделий, деревянных и других горючих материалов. Бура используется в составе огнегасящих средств для тушения пожаров.

В последние годы, начиная с 1977 г., в США существенные количества буры и борной кислоты (особенно последней) стали применять в качестве антипирена в производстве нового огнестойкого теплоизоляционного материала, получаемого в результате переработки макулатурного сырья, так называемой целлюлозной теплоизоляции. Содержание буры и борной кислоты в ней составляет 20—25%. Материал предназначен для чердачной и стеновой изоляции; его теплоизоляционные свойства сравнимы со свойствами стекловаты.

Борат цинка находит все большее применение в качестве повышающей огнестойкость присадки к пластмассам. В частности, препарат придает огнестойкость поливинилхлоридным автомобильным чехлам, конвейерным лентам, электроизоляции, а также изделиям из других пластмасс и синтетических каучуков.

В качестве пигментов применяются бораты бария, марганца, свинца. Бораты бария и свинца обладают повышенной стойкостью в морской воде и применяются для окраски подводной части судов.

Исследования, проведенные в последние годы в нашей стране, показали, что борат бария можно использовать в качестве компонента водоземлюльсионных противокоррозионных грунтовок. Он обеспечивает подавление процесса коррозии в момент нанесения водной грунтовки на металл, выполняет функции фунгицида и антипирена, повышает адгезию покрытия к подложке. В эпоксидных лакокрасочных материалах борат бария является высокоэффективным антипиреном. С использованием бората бария разработаны противокоррозионные водоземлюльсионные грунтовки общего назначения для металлических поверхностей, эксплуатирующихся в атмосферных условиях, а также грунтовки пониженной горючести для судостроения.

Борат цинка является фунгисидом и антипиреном. С его использованием разработаны составы вододисперсионных негорючих красок для судостроения.

Кроме того, пентабораты аммония и калия имеют хорошую огнезащитную способность и могут использоваться для приготовления огнебиозащитных препаратов для пропитки древесины.

Бор играет исключительно большую роль в жизни растений и является важным микроудобрением. За исключением семейства цитрусовых, которое вообще не переносит бора, для большинства других фруктовых, фуражных, масличных и технических культур он необходим как один из жизненно важных элементов. Его отсутствие приводит к образованию пробкового слоя на яблонях и грушах, к снижению урожайности сахарной свеклы, льна, к ухудшению качества арахиса, задержке роста люцерны, клевера, кукурузы. Бор увеличивает морозостойчивость фруктов, томатов и других культур. Бор вносится в землю как в лимоннорастворимой, так и в водорастворимой форме; он применяется вместе с удобрением, а также используется для внекорневой подкормки. С этой целью за рубежом, например, выпускается хорошо растворимый в воде борат натрия 1:4 под торговым названием «Солюбор».

Испытания последних лет показали, что бораты металлов могут использоваться в качестве самостоятельных микроудобрений или в виде добавок к выпускаемым промышленностью минеральным удобрениям.

Внесение боратов кальция, цинка, гексабората кальция и бормедной композиции на фоне NPK под столовую свеклу и морковь дало прибавку урожая 8—12%. Повышается также качество плодов.

Внесение бормедной композиции под овощные культуры повышает урожай на 7%, уменьшает выход нестандартных плодов, сокращает количество больных плодов. Введение бормедной композиции оказывает более сильное действие на снижение развития грибной флоры, чем отдельные соединения бора и меди, растением спользуются оба компонента — бор и медь, и они не оказывают обжигающего действия на растения.

Испытание бормедной композиции в составе сложносмешанного удобрения показало, что за счет ввода композиции это комплексное удобрение дает возможность повысить урожай зеленой массы на 10%, а урожай картофеля — на 20%.

Испытания пентабората аммония показали перспективность его использования в приготовлении специальных крахмалов для

прачечного производства, а также в качестве исходного сырья для синтеза нитрида бора.

Таким образом, проведенными исследованиями способов получения и областей применения синтетических боратов различных металлов созданы предпосылки для расширения их производства и еще более разнообразного применения в народном хозяйстве.

G. Smirnova, E. Gabova, K. Tkačevs, J. Pliševskis

APPLICATION OF SYNTHETIC BORATES

Summary

The results of tests for the industrial application of new synthetic borates are presented. Calcium, potassium, zinc, barium, lead, ammonium and other borates have been tested. They have proved to be efficient in industry and agriculture.

УДК 537.226.5.8

И. М. Некрасова, Ю. С. Плышевский, М. М. Некрасов

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ БОРАТОВ

Киевский политехнический институт

В 1949 г. Карпени дал общую схему классификации для всех кристаллических боратов (синтетических и природных). Большая работа проводится и в настоящее время как по синтезу боратов, так и по исследованию их физико-химических свойств [1—5].

Однако электрические свойства боратов и возможности их применения исследованы еще недостаточно. Бораты, полученные в виде стекол, уже представляют значительный интерес. При плавлении бораты теряют кристаллизационную воду и при быстром охлаждении приобретают однородную плотную структуру. Чтобы снять механические напряжения в стеклах, возникающие при быстром охлаждении, стекла подвергаются термообработке в твердой фазе с последующим медленным охлаждением. При медленном охлаждении расплавленных стекол за счет кристаллизации структура стекол получается неоднородной.

Боратные стекла обладают высоким сопротивлением, не очень высоким значением диэлектрической проницаемости ϵ и небольшим значением $\text{tg } \delta$. Вольтамперные характеристики линейны. Большинство боратных стекол — почти до 300°C — термостабильны.

Интересен тот факт, что большинство боратных стекол характеризуются отсутствием остаточной поляризации. Это представляет значительный интерес не только для электроники, но и для оптоэлектроники и нелинейной оптики.

Эти особенности боратных стекол позволили решить задачу получения объемных высокоомных сопротивлений для целей

электрометрии, несмотря на то, что к таким сопротивлениям предъявляются следующие жесткие требования:

- 1) вольтамперные характеристики должны быть линейными во всем диапазоне измерений;
- 2) термостабильность — до $250 \div 300^\circ \text{C}$;
- 3) емкость каждого сопротивления должна быть минимальной (не более 0,01 пф.);
- 4) полное отсутствие остаточной поляризации.

Невозможно создать на основе композиций высокоомные сопротивления, удовлетворяющие этим условиям, при их величине $10^8 \div 10^{14}$ ом: нужна высокая однородность структуры, обеспечивающая хорошую повторяемость результатов измерений.

На основе рассмотрения большого количества материалов было установлено, что этим условиям удовлетворяют боратные стекла.

Из теории теплопроводности диэлектриков и полупроводников следует, что термостабильность элементов в широком интервале температур может быть достигнута при достаточной однородности структуры материала и отсутствия макроскопических и микроскопических дефектов.

В твердом теле возможны два способа передачи тепла: 1) свободными электронами и 2) упругими колебаниями решетки. В соответствии с этим теплопроводность разделяют на электронную χ_e и решетчатую χ_p . Общая теплопроводность χ тела определяется равенством

$$\chi = \chi_e + \chi_p.$$

В полупроводниках обычно решетчатая теплопроводность больше электронной. Однако в тех случаях, когда число свободных электронов велико ($10^{18} \div 10^{19}$ в 1 см^3), χ_p и χ_e могут быть одного порядка.

Механизм электронной теплопроводности не отличается от теплопроводности обычного газа.

Согласно закону Видемана и Франца в случае электронной проводимости отношение теплопроводности χ к электропроводности σ

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{k}{l^2} m v^2,$$

или

$$\frac{\chi}{\sigma} = 3 \left(\frac{k}{l} \right)^2 T.$$

Более строгий вывод с учетом распределения электронов по энергиям дает для невырожденного электронного газа:

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{1} \right)^2 T.$$

Если выразить теплопроводность χ_a в вт/см·град, и электропроводность σ в ом⁻¹·см⁻¹, то, как следует из электронной теории,

$$\chi_a = 1,4 \cdot 10^{-8} T \sigma.$$

Изменение теплопроводности в заданном направлении, например, оси x , определяется температурным градиентом и, соответственно, электропроводность в направлении x будет тем большей, чем большими будут температурные градиенты (в направлении x). Это будет иметь место при наличии макроскопических неоднородностей в образце.

Процесс решетчатой теплопроводности следует рассматривать как перенос энергии упругими колебаниями. В этом случае зависимость электропроводности от температуры определяется рассеянием фононов.

Рассеяние возможно только в случае негармонических волновых движений атомов, когда сгущения и разрежения, создаваемые волной, довольно значительны. Интенсивность рассеяния волн на неоднородностях тем больше, чем меньше отношение длины волны к размерам искажений. Так, при относительно низких температурах в тепловом движении преобладают волны, длина которых превышает межатомные расстояния и размеры искажений решетки, поэтому фононы слабо рассеиваются на таких искажениях. Рассеяние имеется только на крупных макроскопических неоднородностях. С повышением температуры в тепловом спектре участвуют все более короткие волны, испытывающие на искажениях решетки все более сильные рассеяния.

При распространении тепловой волны возбужденный атом передает свою энергию соседнему атому, быстро теряя при этом возбуждение, что исключает возможность ионизации атома. При наличии макроскопических дефектов упругие волны отражаются от этих дефектов, и при наложении отраженной волны возбужденное состояние атома задерживается во времени, а само возбуждение усиливается. Когда к образцу приложено напряжение, валентные электроны с возбужденного таким путем атома легко срываются электрическим полем, благодаря чему увеличивается число носителей зарядов.

Таким образом, отсутствие макроскопических дефектов, однородность структуры образца — необходимое условие термостабильности как в случае электронной, так и в случае решетчатой передачи тепла. В этом плане большое внимание следует уделить исследованию электрических характеристик тонких пленок и монокристаллов боратов.

Для получения высокоомных сопротивлений были исследованы бораты следующих составов (см. табл.).

Таблица

№№ по пор.	Наименование материала и его состав	Исходные компоненты и их весовое соотношение
1.	Борат кальция $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	V_2O_5 — 35,5 CaO — 28,56
2.	Гексаборат кальция $\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	V_2O_5 — 59,9 CaO — 15,9
3.	Борат бария $\text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	V_2O_5 — 40,5 BaO — 35,35
4.	Борат стронция $\text{SrO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	V_2O_5 — 52,0 SrO — 34,0
5.	Борат цинка $2\text{ZnO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	V_2O_5 — 40,4 ZnO — 34,0
6.	Борат свинца $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	V_2O_5 — 27,0 PbO — 68,5
7.	Борат лантана $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	V_2O_5 — 40,2 La_2O_3 — 55,7

Как показано в таблице, в состав боратов входит кристаллизационная вода. Бораты, полученные в виде порошков, представляют собой кристаллики, содержащие кристаллизационную воду, которую они теряют при плавлении. В связи с этим возникла необходимость в освоении технологии варки стекла на основе боратов. Если стекло бората свинца разогреть до размягчения, то из него можно вытягивать нити диаметром 0,5—2 мм для изготовления сопротивлений. Такая конструкция сопротивлений обусловлена тем, что емкость нити длиной 2—3 см при диаметре 0,5—2 мм оказывается настолько малой, что ее очень трудно измерить. Электроды на сопротивления наносятся методом термического распыления никеля, алюминия или серебра.

Измерения показали, что стабильность сопротивлений определяется в основном хорошей подготовкой образца к напылению электродов. Поверхность образца должна быть хорошо очищена и протравлена. Напыление электродов производится при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$. Это справедливо при напылении никелевых, серебряных или алюминиевых электродов.

Сопротивления на основе боратов, полученные из боратных стекол, обладают линейной вольтамперной характеристикой с хорошей повторяемостью, так как остаточная поляризация отсутствует. Ампертемпературная характеристика отличается стабильностью сопротивления до температуры $\sim 300^\circ\text{C}$.

Измерения образцов, произведенные через 1 год и 1,6 года, показали их хорошую стабильность и повторяемость характеристики. На рис. 1, 2 приведены типовые характеристики боратов.

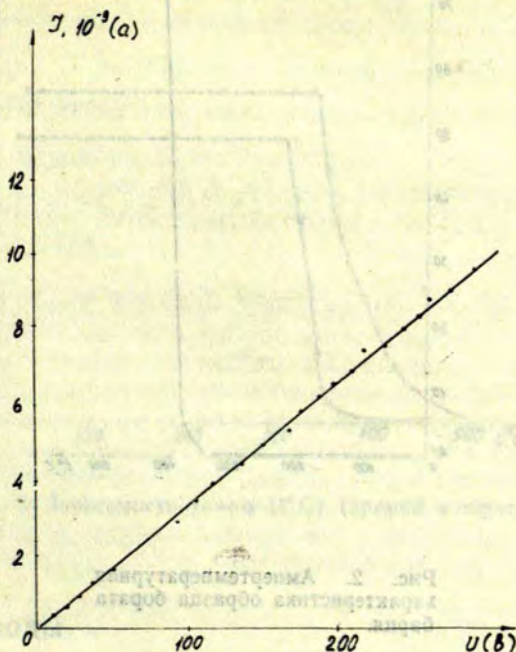


Рис. 1. Вольтамперная характеристика плоского образца стекла на основе бората кальция.

Если образец нагревается до температуры выше 300°C , происходит не только перенос зарядов, но и появление новых носителей тока, поэтому $\rho_v = \varphi(t^{\circ})$ при нагревании и охлаждении образца не совпадает (рис. 3). Образец становится снова термостабильным, но при этом номинал его уже новый. Причем номинал можно понизить, если не выдерживать его долго при температуре $t > 300^{\circ}\text{C}$ и наоборот.

Исследование вольтамперных характеристик показало, что боратные стекла бария, свинца, цинка, кальция линейны, а сопротивление из вытянутых нитей могут быть получены 10^8 — 10^{14} ом.

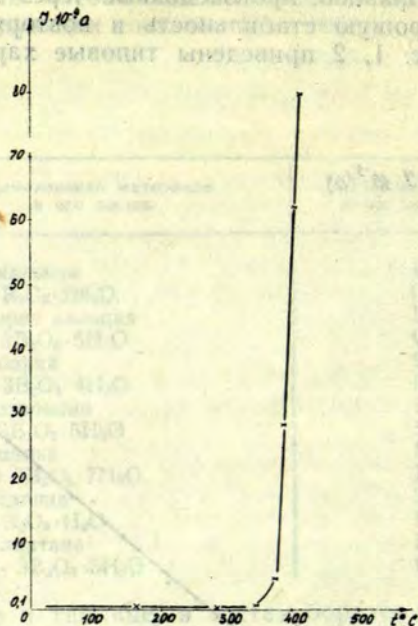


Рис. 2. Ампертемпературная характеристика образца бората бария.

Исследование ампертемпературных характеристик показало, что резисторы из стеклянных нитей стабильны в широком интервале температур ($\sim 300^\circ\text{C}$). При этом следует отметить, что повторяемость результатов измерений зависит от качества нанесения электродов. Измерения, произведенные на образцах с различной температурой подложки, при напылении электродов показали, что лучшие результаты получены при температурах подложки в пределах $250\text{--}300^\circ\text{C}$ при напылении электродов на стеклянные нити.

На стеклах бората свинца были изготовлены модуляторы света, их параметры оказались примерно в 5 раз лучше кварцевых модуляторов света.

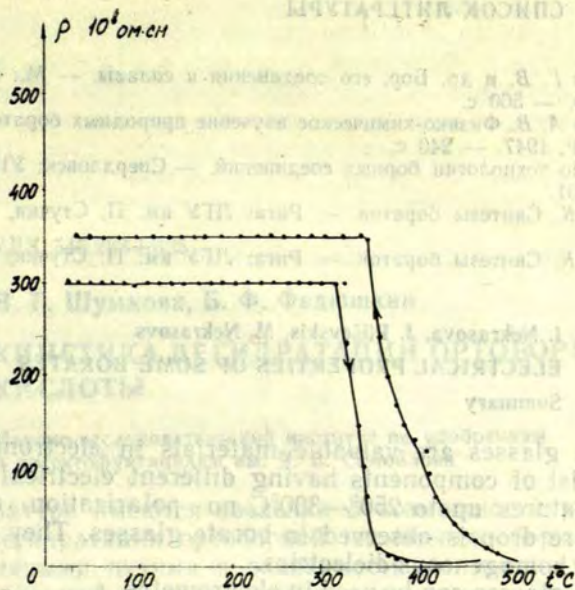


Рис. 3. Зависимость $\rho_v = \varphi(t^\circ \text{C})$ (прямой и обратный ход).

ВЫВОДЫ

Боратные стекла — ценный материал для электронной техники. Несмотря на то, что боратные стекла состоят из компонент с различными электрическими свойствами, при температурах до 250—300°С в них не наблюдается остаточная поляризация и постепенное падение тока. По этим признакам их можно отнести к однородным диэлектрикам.

Устройства на этих стеклах практически безинерционны, в измерительных цепях дают хорошую повторяемость. Это позволило нам изготовить высокоомные сопротивления для целей электрометрии.

В расплавленном состоянии из них можно вытягивать длинные стеклянные нити, что может найти применение в оптоэлектронике и волоконной оптике.

Стеклянные пластины могут работать как модуляторы света значительно лучше кварцевых стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В. и др. Бор, его соединения и сплавы. — М.: Советское радио, 1960. — 560 с.
2. Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. — М.—Л.: АН СССР, 1947. — 240 с.
3. Работы по технологии борных соединений. — Свердловск: УНИХИМ, 1968, с. 233—261.
4. Гюде Г. К. Синтезы боратов. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1971, ч. 1. — 58 с.
5. Гюде Г. К. Синтезы боратов. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1972, ч. 2. — 64 с.

I. Nekrasova, J. Pliševskis, M. Nekrasovs

ELECTRICAL PROPERTIES OF SOME BORATES

Summary

Borate glasses are valuable materials in electronics. Though they consist of components having different electrical properties, at temperatures up to 250°—300°C no polarization or gradual temperature drop is observed in borate glasses. They can be regarded as homogeneous dielectrics.

Borate glasses can be used in electrometry.

When melted, borate glasses can be drawn into long threads which can be employed in optoelectronics and fiber optics.

Borate glass plates can be used as light modulators. In this respect they are much better than quartz glasses.

ВЫВОДЫ

Боратные стекла — ценный материал в электронике. Несмотря на то, что боратные стекла состоят из компонентов с различными электрическими свойствами, при температурах до 250—300°C не наблюдается поляризации и постепенного снижения температуры. Их можно считать однородными диэлектриками.

Боратные стекла можно использовать в электротехнике.

При расплавлении боратные стекла можно вытягивать в длинные нити, которые можно использовать в оптоэлектронике и волоконной оптике.

Боратные стеклянные пластины можно использовать как модуляторы света. В этом отношении они гораздо лучше кварцевых стекол.

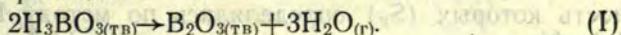
УДК 546.283+325

Н. Г. Шумкова, Б. Ф. Федюшкин

КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ОРТОБОРНОЙ КИСЛОТЫ

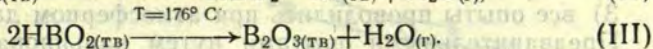
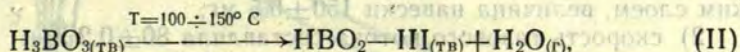
Научно-исследовательский институт по удобрениям
и инсектофунгицидам им. Я. В. Самойлова

В литературе имеются сведения о возможности реализации процесса дегидратации ортоборной кислоты до борного ангидрида различными путями в зависимости от внешних условий [1—8]. Наибольший интерес с точки зрения технологии производства борного ангидрида представляют два из них. Согласно [1, 6, 7], при давлении 10 мм рт. ст. и ниже дегидратация протекает в одну ступень по реакции



Конечный продукт реакции (I) — порошкообразный борный ангидрид.

При атмосферном давлении удаление воды происходит в две стадии:



Для реализации в промышленном масштабе первый путь представляет значительные трудности из-за необходимости вести процесс при пониженных давлениях; второй сопряжен с образованием в качестве промежуточного соединения метастабильной $\text{HBO}_2\text{—III}$, дальнейшей дегидратации которой предшествует конгруэнтное плавление. Следующее за плавлением выкипание образующегося раствора требует, как показывают расчеты, примерно в два раза больше тепла, чем при получении порошкообразного борного ангидрида, и приводит к получению стеклообразного B_2O_3 , который впоследствии необходимо измельчать.

Однако в целом кинетическая сторона процесса дегидратации H_3BO_3 остается недостаточно изученной.

В [9—11] описан способ получения порошкообразного борного ангидрида при атмосферном давлении в аппарате «КС». Возможность стабилизации и интенсификации этого процесса в значительной мере определяется точным знанием кинетических закономерностей и механизма реакции. С этой точки зрения представленные ниже результаты исследования кинетики процесса дегидратации являются весьма актуальными.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ

Исследование проводилось в изотермическом режиме на установке с неподвижным слоем методом непрерывного взвешивания. Изучаемый температурный интервал $100 \div 160^\circ\text{C}$ поддерживался с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Все опыты проводились в токе воздуха или азота (технического), предварительно очищенного или насыщенного парами воды. Парциальное давление паров воды в газе-носителе варьировалось в пределах $0 \div 32$ мм рт. ст. (в соответствии с климатическими особенностями района расположения производственной базы).

В качестве исходного реагента использовалась реактивная H_3BO_3 квалификации «х. ч.», дважды перекристаллизованная, с размером частиц $-0,25 + 0,18$ мм. Микроскопическое исследование исходной H_3BO_3 показало, что частицы представляют собой рыхлые сростки множества мелких кристаллов, удельная поверхность которых (S_g) определялась по методу БЭТи составляла $1,0$ м²/г.

Изучение дегидратации проводилось при следующих постоянных условиях:

- 1) навеска исходной кислоты располагалась на чашечке тонким слоем, величина навески $150 \pm 0,5$ мг;
- 2) скорость газового потока составляла $80 \pm 0,2$ л/ч;
- 3) все опыты проводились при атмосферном давлении.

Предварительными опытами путем варьирования величины исходной навески и скорости газового потока было показано, что в условиях эксперимента внешнедиффузионное сопротивление и тепловые эффекты практически не влияют на скорость процесса. Торможение за счет приближения системы к состоянию равновесия также отсутствует.

Ввиду того, что борные кислоты в результате испарений и химических транспортных реакций с водяным паром могут переходить в газовую фазу, каждая точка на кинетических кривых снималась неоднократно. После чего определялось содержание B_2O_3 в остатке и в конденсате газовой фазы по известной мето-

дике [12], а затем рассчитывались степень дегидратации и возгонки H_3BO_3 в условиях одновременного протекания этих реакций.

Продукты реакции идентифицировались с помощью химического анализа, температур плавления и рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы снимались методом порошковой съемки на дифрактометре Дрон-15 с излучением CuK_{α} и скоростью съемки $2^{\circ}/\text{мин}$.

ДЕГИДРАТАЦИЯ H_3BO_3 В ТОКЕ ОСУШЕННОГО ВОЗДУХА

Для нахождения кинетических характеристик процесса разложения ортоборной кислоты использовались результаты изотермических серий, представленных на рис. 1. Как явствует из

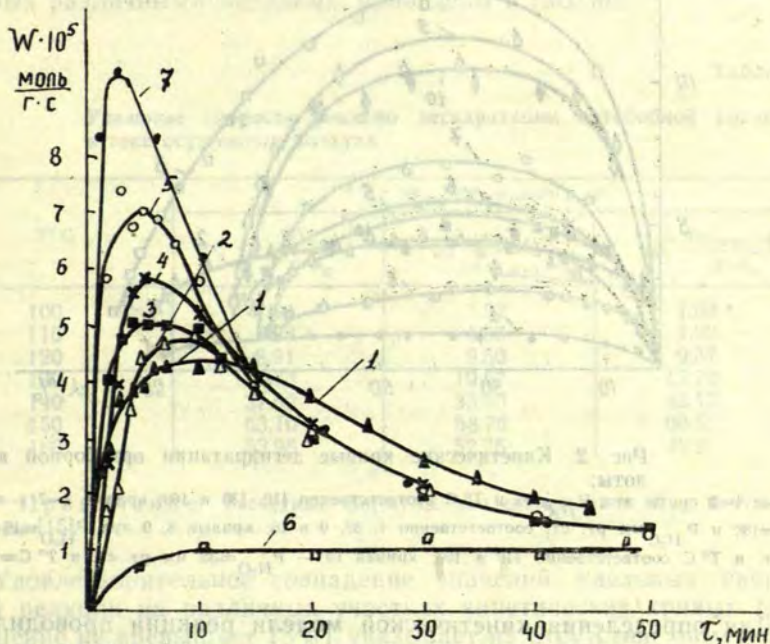


Рис. 1. Кинетические кривые дегидратации ортоборной кислоты, снятые при следующих условиях: кривые 1—5 при $T = 130^{\circ}C$ и P_{H_2O} мм рт. ст. соответственно 0,4,32,9 и 16; кривые 1, 6 и 7 при $P_{H_2O} = 0$ и $T^{\circ}C$ соответственно 130, 100 и 150.

этого рисунка, форма кривых $W=f(\tau)$ имеет типичный для топомических реакций характер — экспериментальные кривые проходят через максимум, который с возрастанием температуры становится более резко выраженным и соответствует потере 0,5 М воды. На рис. 2 представлены экспериментальные данные в координатах $W-\alpha$, свидетельствующие, что одинаковым степеням превращения при изменении температур соответствуют одни и те же фазы развития реакции.

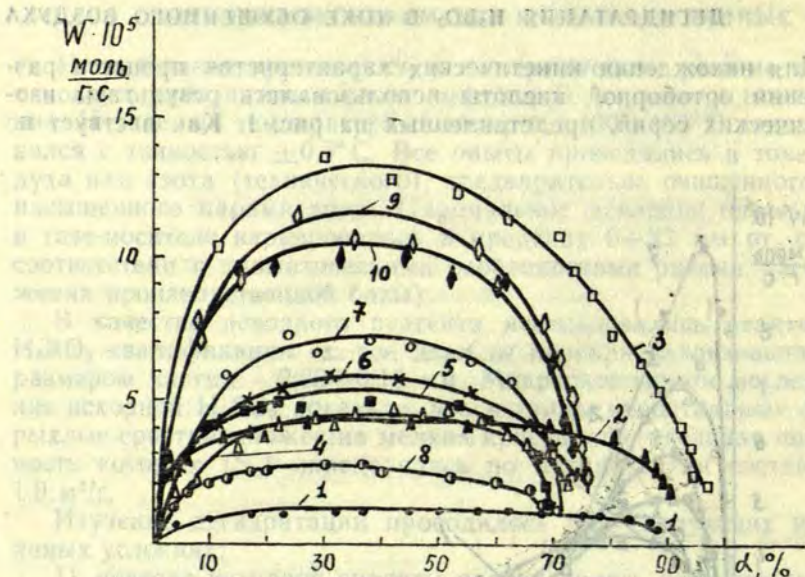


Рис. 2. Кинетические кривые дегидратации ортоборной кислоты:

кривые 1—3 сняты при $P_{H_2C} = 0$ и $T^\circ C$ соответственно 110, 130 и 160; кривые 4—7 — при $T^\circ C = 130$ и P_{H_2C} мм рт. ст. соответственно 4, 32, 9 и 16; кривые 8, 9 при $P_{H_2O} = 16$ мм рт. ст. и $T^\circ C$ соответственно 110 и 150; кривая 10 — $P_{H_2O} = 32$ мм рт. ст. и $T^\circ C = 150$.

Для определения кинетической модели реакции проводился анализ экспериментальных данных по двум наиболее часто используемым уравнениям для реакций, протекающих в кинетической области, — уравнению Рогинского, преобразованного в виде $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau$ (1) [13] и уравнению Ерофеева [14] $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$ (2), где α — степень превращения вещества по времени τ ; n и k — константы.

Как показал анализ, экспериментальные данные подчиняются обем приведенным закономерностям. Порядок реакции — значение n в уравнении (2) равняется единице. Более детальный анализ экспериментальных данных в дальнейшем проводился по методу Розовского [15], основанному на представлениях, что реакция протекает на поверхности раздела твердых фаз. Для чего предварительно устанавливался характер закона образования ядер продукта реакции, который был аппроксимирован степенной функцией. В таком случае, согласно [15], для характеристики макрокинетики дегидратации H_3BO_3 могут быть использованы максимальные скорости реакции. Кроме того, проводилось определение удельных скоростей реакции ($W_{уд}$) по значению скорости реакции до момента достижения максимума ($\tau \leq \tau_{max}$), в точке максимума (τ_{max}) и после максимума на отрезке времени $\tau_{max} \leq \tau \leq 1.4\tau_{max}$. Значения удельных скоростей реакции, полученных различными методами, приведены в таблице.

Таблица

Удельные скорости реакции дегидратации ортоборной кислоты в токе осушенного воздуха

Т° С	* $W_{уд} \cdot 10^5$, моль/г·с·м ²		
	$1/2 \frac{W_{max}}{g \cdot S_g}$	$1/2 \frac{n_{max} \cdot q}{g \cdot \tau_{max} \cdot S_g}$	$1/2 \frac{3\tau_{max}^2 \cdot \Phi}{g \cdot S_g}$
100	1.94	1.92	1.50
110	4.98	4.80	4.92
120	8.91	9.50	9.37
130	17.72	19.57	17.70
140	31.62	33.80	32.15
150	63.10	58.70	60.57
160	53.96	52.75	49.2

* Примечание: расчетные формулы для определения $W_{уд}$ взяты из работы [15].

Удовлетворительное совпадение значений удельных скоростей реакции на различных участках кинетических кривых (отклонение не превышает 15%) указывает на отсутствие заметного диффузионного торможения с увеличением слоя продуктов реакции.

На основании рассчитанных удельных скоростей реакции была определена энергия активации процесса дегидратации $E_A = 95.5$ кДж/моль. Для проверки надежности полученных результатов была проведена оценка E_A на участках до и после

максимума при одинаковых степенях превращения. На рис. 3 представлена зависимость $\lg W_{уд} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Как показано на рисунке, наблюдаемое значение E_A практически не зависит от глубины реакции вплоть до $\alpha=90\%$, что можно объяснить общей лимитирующей стадией процесса. Единая последовательность процесса от начала и до конца реакции подтверждается также аффинностью кинетических кривых $W=f(\tau)$ и $W=f(\alpha)$ при переменной температуре.

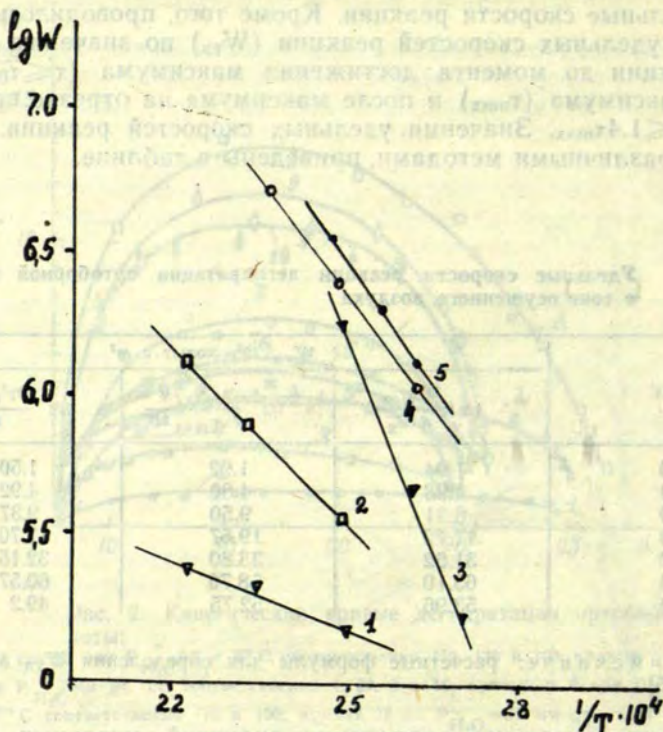


Рис. 3. Температурная зависимость скорости дегидратации борных кислот в зависимости от обратной температуры: кривые 1 и 2 — P_{H_2O} мм рт. ст. 0 и 32; соответствуют реакции (III); кривые 3—5 — P_{H_2O} мм рт. ст. соответственно 0, 32 и 16 и отвечают реакции (II).

В целом дегидратация H_3BO_3 в атмосфере осушенного воздуха формально может быть описана следующим уравнением:

$W_{\text{уд}} = k_0 \exp\left(-\frac{11500}{T}\right)$ (3). Применимость уравнения (3) подтверждается постоянством значения предэкспоненциального множителя $k_0 = 4,5 \cdot 10^8 \text{ С}^{-1}$.

Химический анализ продуктов, отобранных в момент достижения максимума скорости ($\alpha = 33\%$) при всех исследуемых температурах, дал следующий стехиометрический состав: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_3\text{VO}_3 \cdot \text{HVO}_2$. ДТГА во всех образцах фиксировал эндоэффекты, присущие HVO_2 —III. Однако данные рентгеноструктурного анализа не были столь однозначными. Так, присутствие HVO_2 —III было отмечено во всех образцах, дегидратация которых протекала при 100 — 130°С , температура плавления полученных продуктов — 157 — 158°С . В образцах, обезвоживавшихся при 150 — 160°С не удалось идентифицировать форму HVO_2 , так как на рентгенограммах фиксировались лишь отдельные линии из спектра HVO_2 , слабые по интенсивности. Температура плавления этих образцов — 202°С . Такие же результаты были получены и при анализе продуктов, полученных при дегидратации H_3VO_3 в лабораторной установке «КС».

Следует подчеркнуть, что во всем изучаемом интервале температур не было отмечено плавление испытуемых образцов и только при 160°С наблюдалась тенденция к спеканию материала. Конечный продукт дегидратации — рентгеноаморфный порошок, содержащий 85 — 95% V_2O_5 , дальнейшее обезвоживание которого осуществляется без осложнений при температуре выше 200°С .

Кроме того, в условиях эксперимента процесс дегидратации в пределах точности измерений не осложнялся возгонкой борной кислоты в газовую фазу, несмотря на то, что реакция $\text{H}_3\text{VO}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{H}_3\text{VO}_3(\text{г})$ (IV) в области изучаемых температур с точки зрения термодинамики и кристаллохимического строения наиболее вероятна.

ДЕГИДРАТАЦИЯ В ТОКЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА

($P_{\text{H}_2\text{O}} = 4$ — 35 мм рт. ст.)

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые, снятые при переменных $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и температуре, из сравнения которых следует, что по мере возрастания влажности газа-носителя изменяются скорость и глубина процесса дегидратации. При увеличении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ от 0 до 32 мм рт. ст. скорость дегидратации возрастает, достигает максимума при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 16$ мм рт. ст., а далее падает. В присутствии воды скорость дегидратации выше, а глубина ее мень-

ше, чем в токе сухого воздуха. Но положение максимума скорости при всех изучаемых температурах и давлениях соответствует одним и тем же степеням превращения. В то же время анализ форм изотерм в рамках серии $W=f(\tau)$ при переменном P_{H_2O} показал, что кривые, снятые при $P_{H_2O}=9-32$ мм рт. ст., преобразовываются друг в друга путем изменения масштаба по оси времени. Кинетические кривые, соответствующие $P_{H_2O}=4$ мм рт. ст.

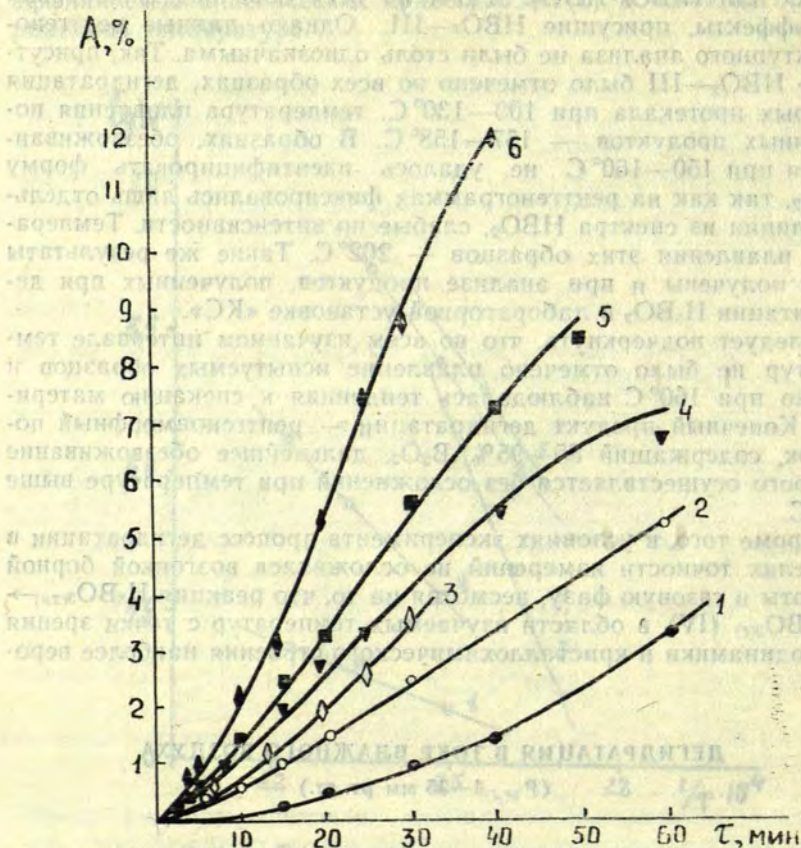


Рис. 4. Кинетические кривые возгонки NBO_2 с водяным паром:

- 1 — $P_{H_2O}=9$ мм рт. ст. и $T=110^\circ C$;
- 2 — $P_{H_2O}=16$ мм рт. ст. и $T=130^\circ C$;
- 3 — $P_{H_2O}=16$ мм рт. ст. и $T=150^\circ C$;
- 4 — $T=110^\circ C$;
- 5 — $T=130^\circ C$;
- 6 — $P_{H_2O}=32$ мм рт. ст. и $T=150^\circ C$.

при подобном преобразовании совмещаются с изотермой, когда $P_{H_2O}=0$. Из этого следует, что изменение наблюдаемой скорости реакции в зависимости от P_{H_2O} и $T^\circ C$ достигается не за счет изменения количества ядер и их формы, а за счет изменения удельной скорости реакции. Поэтому математическую обработку экспериментальных данных проводили по методу [15] для случая образования ядер по степенному закону. После чего из зависимости $\lg W_{уд} = f(T^{-1})$ при P_{H_2O} равном 4, 16, 32 мм рт. ст. была определена кажущаяся энергия активации процесса: 79,55; 75,56 и 63,51 кДж/моль соответственно. Кроме того, была показана ее

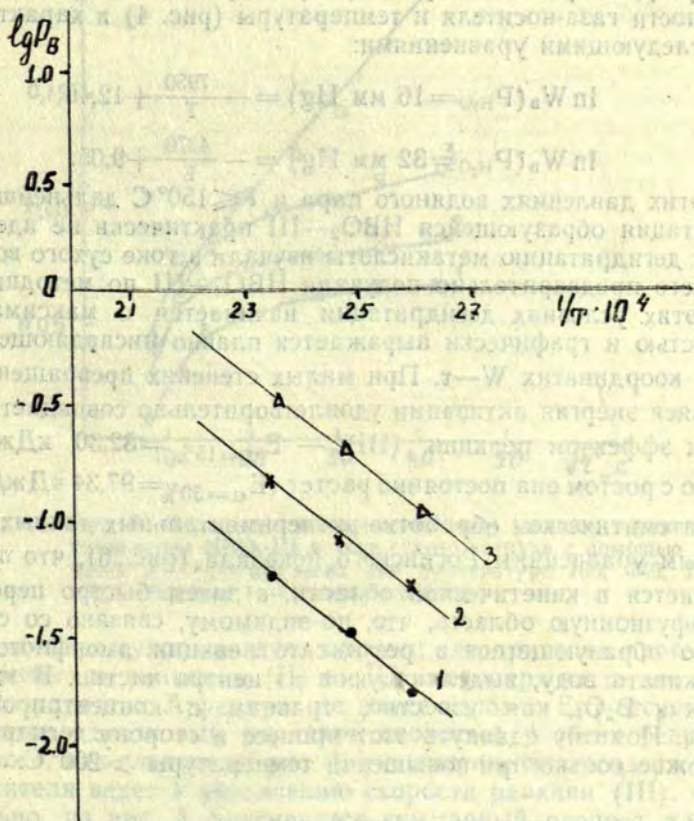


Рис. 5. Парциальные давления борных кислот в газовой фазе в зависимости от температуры.

Кривая 1 — $P_{H_2O} = 10-16$ мм рт. ст., кривая 2 — $P_{H_2O} = 32$ мм рт. ст., кривая 3 — $P_{H_2O} = 100$ мм рт. ст.

независимость от глубины превращения вплоть до $\alpha=70\%$ при всех изучаемых P_{H_2O} и температурах $100-140^\circ C$. Повышение температуры до $150-160^\circ C$ при $P_{H_2O}=32$ мм рт. ст. вызывает плавление образующейся HVO_2-III . При обезвоживании H_3BO_3 в лабораторной печи «КС» в этих же условиях наблюдалась агломерация частиц с последующим плавлением и образованием стекловидного налета, состоящего в основном из HVO_2-III с примесью HVO_2-II , на стенках аппарата.

В целом дегидратация H_3BO_3 в присутствии паров воды происходит не полностью и сопровождается переходом V_2O_5 в газовую фазу, скорость которого (W_B) возрастает с увеличением влажности газа-носителя и температуры (рис. 4) и характеризуется следующими уравнениями:

$$\ln W_B(P_{H_2O}=16 \text{ мм Hg}) = -\frac{7950}{T} + 12,46; \quad (4)$$

$$\ln W_B(P_{H_2O}=32 \text{ мм Hg}) = -\frac{4370}{T} + 9,05. \quad (5)$$

При этих давлениях водяного пара и $T \leq 150^\circ C$ дальнейшая дегидратация образующейся HVO_2-III практически не идет. Поэтому дегидратацию метаакислоты изучали в токе сухого воздуха, для чего предварительно получали HVO_2-III по методике [16]. При этих условиях дегидратация начинается с максимальной скоростью и графически выражается плавно ниспадающей кривой в координатах $W-\tau$. При малых степенях превращения кажущаяся энергия активации удовлетворительно совпадает с тепловым эффектом реакции (III) — $E_{\alpha=15\%}=32,30$ кДж/моль, однако с ростом она постоянно растет ($E_{\alpha=30\%}=97,34$ кДж/моль).

Математическая обработка экспериментальных данных по известным уравнениям Рогинского показала (рис. 6), что процесс начинается в кинетической области, а затем быстро переходит в диффузионную область, что, по-видимому, связано со способностью образующегося в результате реакции аморфного V_2O_5 удерживать воду, выделяющуюся из центра частиц. В этом отношении V_2O_5 , как известно, сравним с концентрированной H_2SO_4 . Поэтому сдвинуть этот процесс в сторону дегидратации возможно только при повышении температуры $>200^\circ C$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленный выше экспериментальный материал позволяет сделать некоторые предположения о механизме реакции дегидратации H_3BO_3 .

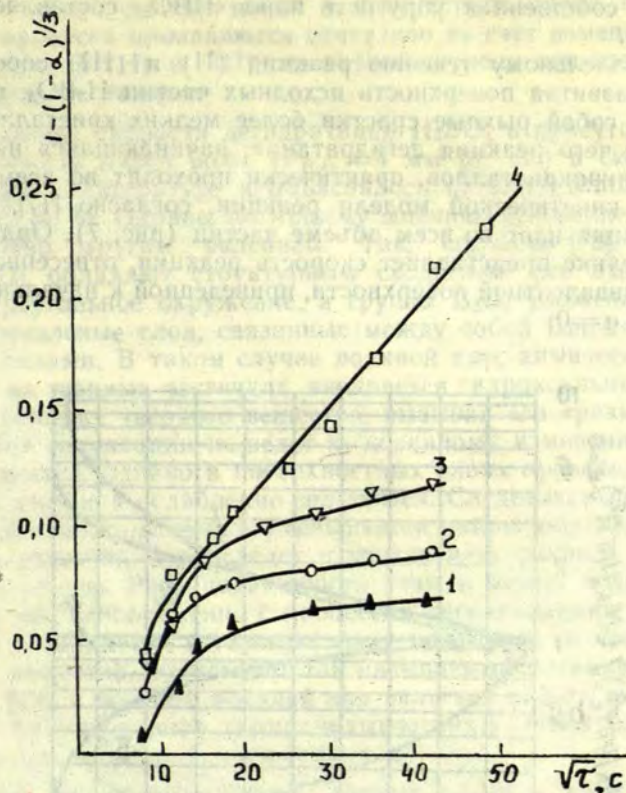


Рис. 6. Обработка экспериментальных данных термического разложения $\text{NiO}_2\text{-III}$ в токе сухого воздуха с помощью уравнения $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\sqrt{\tau}$ при температуре 130, 140, 150 и 160° С (кривые 1—4 соответственно).

В атмосфере сухого воздуха процесс дегидратации протекает одновременно по реакциям (II) и (III), несмотря на то, что прямая в координатах Аррениуса не имеет излома. Его отсутствие объясняется одинаковым порядком скоростей у обеих реакций. Кроме того, как следует из рис. 1, уменьшение влагосодержания газа-носителя ведет к увеличению скорости реакции (III). Следовательно, на рис. 3 фиксируется суммарный процесс, характеризующийся $E_A = 95,5$ кДж/моль. Отсутствие плавления или спекания метастабильной $\text{NiO}_2\text{-III}$ в этих условиях объясняется понижением $P_{\text{H}_2\text{O}}$, которое в данном случае равносильно уменьшению внешнего давления, поскольку в области изучаемых тем-

ператур собственная упругость паров HVO_2 составляет сотые доли мм.

Параллельному течению реакций (II) и (III) способствует также развитая поверхность исходных частиц H_3VO_3 , представляющих собой рыхлые сростки более мелких кристаллов, в результате чего реакция дегидратации, начинающаяся на поверхности микрокристаллов, практически проходит во всем объеме. Подбор кинетической модели реакции, согласно [17], показал, что реакция идет во всем объеме частиц (рис. 7). Ордината на этом рисунке представляет скорость реакции, отнесенной к единице эквивалентной поверхности, приведенной к начальному объему при $\alpha=0$.

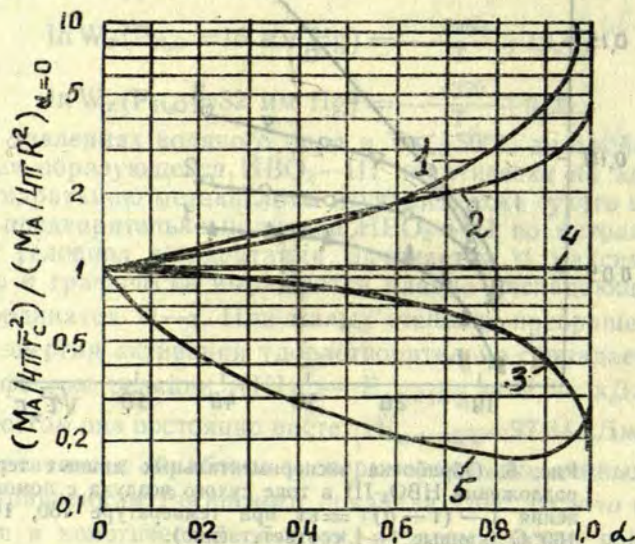


Рис. 7. Выяснение модели взаимодействия сферических частиц по [19]:

- кривая 1 — модель объемной реакции $n=0$;
- кривая 2 — модель поровая;
- кривая 3 — модель объемной реакции $n=1$;
- кривая 4 — зерновая модель $\Phi'_s=0$;
- кривая 5 — зерновая модель $\Phi'_s=20$.

Все экспериментальные результаты, полученные как в сухом, так и во влажном воздухе, легли на кривую, описывающую объемную модель реакционного взаимодействия: твердое тело—газ с нулевым порядком по твердому веществу.

При ведении дегидратации в присутствии паров воды обе ступени процесса проявляются отчетливо за счет изменения скоростей реакций (II) и (III): на первой ступени они возрастают, а на второй — падают.

Увеличение скорости дегидратации H_3BO_3 в присутствии малых количеств паров воды ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 4$ мм рт. ст.) в свое время отмечалось в литературе и объяснялось каталитическим действием H_2O [4, 5]. Однако, по нашему мнению, ускорение реакции обусловлено другим явлением. Так, согласно [18], H_3BO_3 и HBO_2 —III обладают структурным сходством: все атомы бора имеют треугольное окружение, а группы B_2O_3 уложены в псевдогексагональные слои, связанные между собой Ван-дер-Валльсовыми силами. В таком случае водяной пар, химически адсорбируясь на твердых частичках, внедряется гидроксильными группами в решетку твердого вещества, вызывая его «размягчение» [19]. Такая гидратация не ведет к коренному изменению характера вещества, однако в поверхностных слоях происходит поляризация атомов и ослабление сил связей. Следовательно, возрастает подвижность атомов и уменьшается работа образования новых поверхностей, что и ведет к увеличению скорости реакции. При увеличении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ подвижность атомов может возрасти настолько, что одновременно с процессом дегидратации с «размягченной» поверхности в газовую фазу мигрируют и частицы исходного вещества, происходит так называемый пневматолитовый перенос [19], в котором водяной пар является только «носильщиком», и при изменении термодинамических условий происходит выкристаллизовывание захваченных молекул.

Анализ экспериментальных данных показал, что именно с этим свойством водяного пара связан переход HBO_2 в процессе дегидратации в газовую фазу. Так, при изучении кинетики дегидратации H_3BO_3 и HBO_2 проводился анализ газовой фазы на содержание H_3BO_3 . После чего на основе закона идеальных газов находилось парциальное давление H_3BO_3 (P_v) в отходящем воздухе и строилась зависимость $P_v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 5). При этом делалось предположение, что в газовой фазе присутствуют только мономолекулярные частицы. Далее, считая, что наша система относительно P_v близка к равновесию, поскольку в условиях эксперимента равновесная концентрация в газовой фазе достигается кислотой значительно раньше, чем водой, с помощью закона Вант-Гоффа определили тепловой эффект «растворения» метакислоты в водяном паре, который по нашим данным равен 36,97 кДж/моль. При охлаждении такого пара на фильтрах ловушек, стоящих на выходе газо-паровой среды из лаборатор-

ной печи «КС», выкристаллизовывалась метакислота. Следовательно, в аппарате действительно происходит образование молекулярного комплекса $\text{HVO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при изменении температуры распадается с освобождением газа-«носителя» и кристаллизацией HVO_2 , при этом одновременно происходит переход HVO_2 —III в HVO_2 —II.

Авторы считают необходимым выразить благодарность Портновой Н. Л. за работу по рентгеноструктурной идентификации борных кислот, а также Ампиловой Т. И. за проведенные экспериментальные исследования.

ВЫВОДЫ

1. Процесс дегидратации ортоборной кислоты при $P_{\text{H}_2\text{O}}$, изменяющемся от нуля до 32 мм рт. ст., протекает в две стадии с образованием в качестве промежуточного соединения метаборной кислоты третьей модификации.

2. При $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4$ мм рт. ст. скорость реакции на первой и второй ступенях дегидратации одного и того же порядка.

3. Увеличение влагосодержания газа-носителя от 4 до 16 мм рт. ст. ведет к уменьшению глубины протекания реакции и к увеличению различий в скоростях реакций на обеих ступенях процесса: рост скорости дегидратации на первой ступени и падение скорости на второй.

4. При $P_{\text{H}_2\text{O}} = 16$ мм рт. ст. скорость дегидратации на обеих ступенях падает. Процесс сопровождается потерей V_2O_5 за счет газотранспортных реакций и увеличивается вероятность спекания и агломерации дегидратируемого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максименко М. С., Крылов В. Н. — ЖПХ, 1946, т. 29, № 2.
2. Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. — М.—Л.: АН СССР, 1947, с. 136.
3. Stackelberg M. — Z. Electrochem., 1937, Bd. 43, S. 14.
4. Halandian I., Carpeni G. — Bull. Soc. Chim. France, 1956, p. 1679.
5. Berlin A., Robinson R. — Anal. Chim. Acta, 1962, vol. 27, N 1, p. 55.
6. Урысов В. В. — ДАН СССР, 1957, 1, с. 97.
7. Graissant M., Garnaud C. — J. Therm. Anal., 1973, vol. 5, p. 577.
8. Кантеева А. И. и др. — Труды Уральского н.-и. химического института, 1977, № 42, с. 22.
9. А. с. 199120 (СССР). Способ получения порошкообразного борного ангидрида / Б. Ф. Федюшкин и др. — Оpubл. в Б. И., 1967.
10. А. с. 430056 (СССР). Способ получения порошкообразного борного ангидрида / Б. Ф. Федюшкин и др. — Оpubл. в Б. И., 1972.

11. Берлин Л. Е., Федюшкин Б. Ф. Дегидратация борной кислоты в аппарате кипящего слоя. — В кн.: Материалы науч.-техн. совещания по новой технике и прогрессивной технологии в процессах сушки. — Минск: Наука и техника, 1966, вып. 2, с. 59.
12. Гиллербранд В. Ф., Лендель Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. — М.: ГНТИ, 1960, с. 764.
13. Рогинский С. З., Тодес О. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1940, № 4, с. 475.
14. Ерофеев Б. В. — Изв. АН БССР, 1962, т. 4, с. 137.
15. Розовский А. Я. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, с. 894.
16. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie. System N 28. — Berlin: Verlag Chemie G. M. B. H., 1961, Ausg. 8, S. 22—25.
17. Ishida M., Wen C. Y. — Chem. Engin. Sci., 1971, vol. 26, p. 1031.
18. Zachariasen W. H. — Acta Cryst., 1954, vol. 7, p. 305; 1963, vol. 6, p. 385
19. Будников П. П., Нехорошев А. В. — ЖПХ, 1965, т. 38, № 10, с. 157.

H. Sumkova, B. Fedjuškins

DEHYDRATION KINETICS OF ORTHOBORIC ACID

Summary

Dehydration kinetics of orthoboric acid is studied by isothermal method in a stream of air with different moisture content. It has been observed that in a stream of dry and moist air dehydration proceeds in one step of the reaction $H_3BO_3 \rightarrow HBO_2$ (III) — B_2O_3 .

However, in dry air dehydration takes place in two steps simultaneously at the same rate and has the activation energy of 95.5 kJ/mole. The end product of dehydration is radioamorphous.

In a moist stream of air ($4 \leq P_{H_2O}$, mm Hg ≤ 32) the kinetic curves show two stages of the process where the reaction rate, the depth of conversion and the activation energy depend on the value of partial pressure of water vapour in the carrier-gas. In the moist stream the process of dehydration is followed by sublimation of boric acids in the gas-phase. Water vapour seems to act as a carrier. Under these conditions at the temperature of 100—160°C dehydration is not complete and is followed by caking of the material.

УДК 542.61:546.273.325

Е. М. Шварц, Р. Т. Игнаш, А. Е. Дзене, А. А. Бернани,
П. Н. Тельженская, А. Я. Путнинь,
Л. М. Сенникова, И. А. Калве

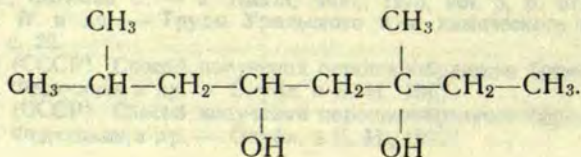
ЭКСТРАГЕНТЫ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Институт неорганической химии АН ЛатвССР

Институтом неорганической химии АН ЛатвССР изучены экстракционные свойства ряда новых экстрагентов борной кислоты, синтезированных на химическом факультете Тартуского университета и в Институте химической кинетики и горения СО АН СССР. Некоторые из них предложены в качестве эффективных экстрагентов для извлечения бора из водных и солевых растворов, разбавленных и концентрированных кислот, для глубокой очистки солевых растворов, в том числе раствора хлористого магния от бора, для отделения бора от мешающих макрокомпонентов при его макро- и микроопределении. Цель настоящей статьи — дать характеристику каждого из рекомендуемых к применению экстрагентов и указать на наиболее целесообразные области его применения.

1. 2,6-ДИМЕТИЛ-4,6-ОКТАНДИОЛ

Эмпирическая формула $C_{10}H_{22}O_2$. Молекулярная масса (по международным атомным массам 1971 г.) 174,27. Структурная формула



Синтезирован в Институте неорганической химии АН ЛатвССР [1].

Выпускается производством № 1 ОЗХР объединения Биохим-реактив ТУ-6-09-16-1056-77 в качестве заказного реактива, квалификации «ч».

Представляет собой желтую жидкость со слабым запахом, иногда приятным вследствие небольшой примеси сложных эфиров, $d_4^{20^\circ} = 0,86-0,87$ г/см³, $p_D^{20^\circ} = 1,4400-1,4500$, кинематическая вязкость (23°) 8,3 сСт.

Неограниченно растворяется в таких органических растворителях, как хлороформ, тетрахлорэтилен, толуол, бензол, алифатические углеводороды, спирты и т. п. Плохо растворим в воде (1,70—1,40% масс., 25°) и солевых растворах (0,50—0,30% масс., 25°, 5М раствор NaCl).

Предназначен для отделения борной кислоты от примесей, мешающих аналитическому определению бора. Экстракционная способность 2,6-диметил-4,6-октандиола иллюстрируется таблицей 1 [1, 2, 4].

Таблица 1

Экстракционная способность 2,6-диметил-4,6-октандиола ($V_0 = V_1$; время контакта фаз — до достижения равновесия)

Обрабатываемый объект, $C_{H_3BO_3}$ моль/л	Разбавитель, концентрация 2,6-диметил-4,6-октандиола (отношение объемов)	Степень извлечения H_3BO_3 , R%
NaCl, насыщ. р-р 0,063 моль/л H_3BO_3	Толуол, 1 : 9	92,0
H_3BO_3 , 0,1 моль/л	Изоамиловый спирт, 2 : 8	94,0
NaCl, насыщ. р-р, 0,3 моль/л H_3BO_3	Тetraхлорэтилен, 1 : 9	91,53
0,2 моль/л H_2SO_4 , 0,1 моль/л H_3BO_3	Толуол, 1 : 1	97,0
	Толуол, 1 : 3	97,66

Борная кислота из органической фазы в водную полностью может быть переведена обработкой раствором щелочи такой концентрации, чтобы отношение Na_2O/B_2O_3 составляло 2. Не рекомендуется сильно повышать концентрацию щелочи (выше 7%), так как с увеличением концентрации щелочи коэффициент экстракции падает [3].

2,6-диметил-4,6-октандиол эффективен в качестве экстрагента борной кислоты от рН=9 до 6-нормальных растворов кислот.

Время установления равновесия в нейтральных растворах составляет не менее 4 часов при использовании автоматической мешалки, перемешивающей фазы вращением вокруг горизонтальной оси со скоростью 68 об/мин, что равносильно 20—30-минутному энергичному взбалтыванию вручную. С ростом кислотности раствора время установления равновесия уменьшается: так, при $pH \leq 1$ достаточно уже 5-минутного взбалтывания.

2,6-диметил-4,6-октандиол может быть использован для извлечения борной кислоты из различных природных вод и технологических рассолов, особенно хлорнатриевых, а также для отделения бора от мешающих его определению макропримесей. Так, при алкалометрическом определении бора с маннитом с pH-метрической индикацией точки эквивалентности по методу постоянного pH после его экстракции раствором 2,6-диметил-4,6-октандиола в хлороформе и реэкстракции 0,2 н. раствором щелочи не мешает 100-кратное (по массе) количество Fe^{2+} , Fe^{3+} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ti^{4+} , двухсоткратное количество Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , 300-кратное Cd^{2+} , 50-кратное MoO_4^{2-} , Cr^{3+} и 20-кратное VO^{2-} . Мешает Al^{3+} [2].

2,6-диметил-4,6-октандиол рекомендован для отделения бора при его определении в солевых растворах, боратах, ингибиторах коррозии «Антикор» и содержащих его водах. Особенно удобно применять раствор 2,6-диметил-4,6-октандиола для стабилизации пробы при определении методом спектрофотометрии пламени. При этом горение поддерживается за счет самого экстракта [5]. Ниже даны методики определения бора в растворах, содержащих ионы железа, кобальта, марганца, цинка, кадмия и в ингибиторах коррозии «Антикор»*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА, ЦИНКА, КАДМИЯ

К 10 мл анализируемого раствора в делительной воронке (оптимальная концентрация борной кислоты 0,2—0,05 моль/л) добавляют 0,1 мл конц. H_2SO_4 и 1 г NaCl. После растворения NaCl добавляют 10 мл хлороформного раствора 2,6-диметил-4,6-октандиола (1:4), энергично взбалтывают в течение 5 минут. Дают слоям отстояться и разделяют их. Водную фазу повторно обрабатывают 10 мл экстрагента в течение 5 минут. Органические фазы объединяют, встряхивают три раза с равным объемом 0,2 н. NaOH по 3 минуты. Щелочные вытяжки объединяют, нейтрализуют по метилкрасному, сначала приливая 3 мл HCl 1:4,

* Методики определения разработаны А. Е. Дзене и А. Я. Путнинь.

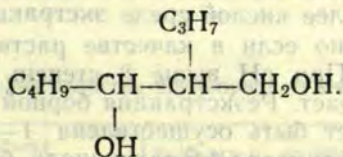
потом 0,1 н. HCl до перемены окраски индикатора, добавляют 2—3 г маннита и 2—3 капли раствора α -нафтолфталеина и титруют борную кислоту до перехода окраски в сине-зеленую 0,1 н. раствором щелочи. Ошибка определения не превышает 3%, в случае, если проба содержит менее 200-кратного по отношению к бору избытка Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , 300-кратного Cd^{2+} и 100-кратного Fe.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ИНГИБИТОРЕ КОРРОЗИИ «АНТИКОР» И СОДЕРЖАЩИХ ЕГО ВОДАХ

К 10 мл пробы (р-р навески ингибитора в воде или р-р воды системы охлаждения дизелей) в делительной воронке добавляют 10 капель конц. HCl и 10 мл раствора 2,6-диметил-4,6-октандиола в хлороформе (1:4). Экстракцию и реэкстракцию проводят как указано выше. К объединенным щелочным вытяжкам добавляют ~2 мл раствора HCl 1:1, титруют 0,1 н. раствором NaOH или 0,1 н. раствором HCl потенциометрически до $\text{pH}=7$, например, на рН-метре — милливольтметре (рН-673), добавляют 4—5 чайных ложек маннита и титруют 0,1 н. раствором NaOH до $\text{pH}=7$.

II. 2-ПРОПИЛ-1,3-ГЕПТАНДИОЛ

Эмпирическая формула $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Молекулярная масса (по международным атомным массам 1971 г.) 174,27. Структурная формула



Бесцветная вязкая жидкость со слабым запахом. Синтезирован на химическом факультете Тартуского университета. Изготавливается в качестве заказного реагента квалификации «ч» производством № 1 ОЗХР НПО Биохимреактив.

Т. кип. 135—145/3 мм Hg, $n_D^{20} = 1,452-1,456$, $d_4^{20} = 0,89-0,91$, кинематическая вязкость (23°) 95 сСт, температуравспышки 84°.

Хорошо растворяется в хлороформе, тетрахлорэтилене, толуоле, бензоле, алифатических углеводородах, спиртах и т. п. Плохо растворим в воде и солевых растворах (см. табл. 2).

Экстракционные свойства см. в таблице 3 [6, 7].

Растворимость 2-пропил-1,3-гептандиола (25° С)

Состав равновесной водной фазы	Растворимость ПГД в водной фазе, % масс.	Растворимость в ПГД	
		H ₂ O	высаливателя
H ₂ O	1,02	8,59	—
NaCl 27,05%, H ₂ O	0,03	0,01	0,03
NaCl 11,83%, H ₂ O	0,1	0,01	0,02
NaCl 6,30%, H ₂ O	0,17	0,02	0,03
NaOH 9,27%, H ₂ O	0,06	—	0,45
NaOH 5,13%, H ₂ O	0,08	—	0,26
NaOH 2,92%, H ₂ O	0,1	—	0,25
MgCl ₂ 33,66%, H ₂ O	0,1	—	—
MgBr ₂ 20,84%, H ₂ O	0,16	—	0,21

Таблица 3

Экстракционные свойства 2-пропил-1,3-гептандиола

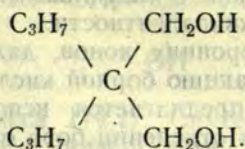
Обрабатываемый объект, C _{H₃BO₃} , моль/л	Разбавитель, объемная концентрация ПГД в нем	R, %
H ₃ BO ₃ 0,1 моль/л	1 : 9 CHCl ₃	92,7
"	1 : 9 C ₂ Cl ₄	88
NaCl, насыщ. р-р, H ₃ BO ₃ 0,1 моль/л	1 : 9 C ₂ Cl ₄	95,3
MgCl ₂ , 29%, 0,1 моль/л H ₃ BO ₃	1 : 19 C ₂ Cl ₄	97,2
H ₃ BO ₃ 0,1 моль/л	1 : 2 CHCl ₃	98,0

2-пропил-1,3-гептандиол наиболее эффективен как экстрагент при pH 2—8, в более кислой среде экстракционная способность снижается, особенно если в качестве растворителя применяют тетрахлорэтилен. При pH выше 8 степень экстракции борной кислоты резко падает. Реэкстракция борной кислоты из органической фазы может быть осуществлена 1—5%-ным NaOH [8]. Отличается от 2,6-диметил-4,6-октандиола более высокой степенью экстракции в нейтральной и слабокислой среде при одинаковых условиях и меньшим временем достижения равновесия (10 мин).

Рекомендуется для отделения бора от мешающих макрокомпонентов при его количественном определении. При этом после экстракционного отделения бор должен быть переведен в водную фазу реэкстракцией щелочью. В щелочной вытяжке бор может быть определен алкалометрически с маннитом с визуальной (α -нафтолфталеин) или pH-метрической индикацией точки эквивалентности. Не мешает 200—500-кратные количества Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ и др.

III. 2,2-ДИПРОПИЛ-1,3-ПРОПАНДИОЛ

Эмпирическая формула $C_9H_{20}O_2$. Молекулярная масса 160,25 (по международным атомным массам 1971 г.). Структурная формула



Синтезирован на химическом факультете Тартуского университета. Изготавливается в хозрасчетной лаборатории Тартуского университета на договорных началах.

2,2-дипропил-1,3-пропандиол — белое кристаллическое вещество, т. пл. 62° . Плохо растворим в воде (0,016 моль/л или 0,26% при 25°) и солевых растворах (0,0032 моль/л в 5 н. NaCl и 0,007 моль/л в 5 н. $MgCl_2$), хорошо растворяется в хлороформе, тетрахлорэтилене, хуже в толуоле, особенно при пониженной температуре. Так, при 0° растворимость в толуоле составляет только 1 г на 100 мл раствора.

Если в препарате т. пл. ниже $59,5^\circ C$, то его следует перед употреблением очистить перекристаллизацией.

Предлагается для использования в аналитической практике для отделения бора при его макро- и микроопределении.

Экстракционные свойства 2,2-дипропил-1,3-пропандиола представлены в таблице 4 [9].

Таблица 4

Экстракционные свойства 2,2-дипропил-1,3-пропандиола

Обрабатываемый объект $C_9H_{20}O_2$	Разбавитель, концентрация экстрагента	R, %
Борная кислота 0,1 моль/л	1 моль/л в $CHCl_3$	95,03
Борная кислота 0,1 моль/л NaCl (25%)	0,5 моль/л в $CHCl_3$	93,81
Борная кислота 0,1 моль/л $MgCl_2$ 29,1%	0,5 моль/л в $CHCl_3$	94,97
Борная кислота 0,01 моль/л	0,5 моль/л в $CHCl_3$	92,63

2,2-дипропил-1,3-пропандиол эффективно экстрагирует борную кислоту в интервале кислотности от сильнокислых растворов до pH 8, в щелочной среде экстрагируемость резко падает.

Так, при рН 9,15 экстрагируется только 4,75% H_3BO_3 . Последнее свойство позволяет легко количественно перевести бор из экстракта обратно в водную фазу обработкой щелочью и даже непосредственно оттитровать бор в экстракте щелочью после добавления маннита, как с визуальным, так и рН-метрическим определением точки эквивалентности.

Большинство посторонних ионов, даже в большом избытке мало влияют на экстракцию борной кислоты (см. таблицу 5).

Вследствие этого предлагается использовать 2,2-дипропил-1,3-пропандиол: 1) для отделения бора от мешающих макрокомпонентов с последующим непосредственным алкалометрическим определением бора без выделения его из экстракта; 2) для определения микроколичеств бора в сталях и никелевых сплавах.

Таблица 5

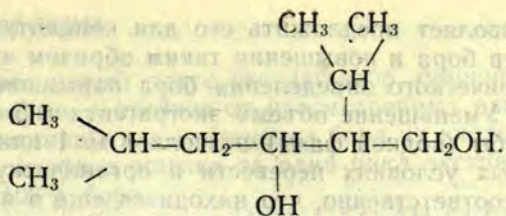
Допустимый избыток мешающих макрокомпонентов при экстракционно-титриметрическом определении бора 2,2-дипропил-1,3-пропандиолом

Посторонний ион М	Допустимое весовое соотношение М/В	Посторонний ион М	Допустимое весовое соотношение М/В
Al^{3+}	10	As^{3+}	90
In^{3+}	110	Sb^{3+}	65
La^{3+}	70	Bi^{3+}	300
SiO_2	350	Cr^{3+}	900
Ti^{4+}	200	MoO_4^{2-}	1000
Ge^{4+}	мешает	WO_4^{2-}	200
Sn^{2+}	200	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	1700
Pb^{2+}	300	Co^{2+}	1500
PO_4^{3-}	280	Ni^{2+}	3650
		VO^{2-}	50

Последний способ заключается в отделении бора от макрокомпонентов стали экстракцией раствором 2,2-дипропил-1,3-пропандиола в хлороформе, реэкстракции 2%-ным NaOH и фотометрическом определении бора в реэкстракте кармином или 1,1'-диантримидом по общепринятой методике.

2-ИЗОПРОПИЛ-5-МЕТИЛ-1,3-ГЕКСАНДИОЛ

Так же, как 2,6-диметил-4,6-октандиол, и 2-пропил-1,3-гептандиол является изомером декандиола. Эмпирическая формула $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$, структурная



Молекулярная масса 174,27. Синтезирован на химическом факультете Тартуского университета. Представляет собой бесцветную вязкую жидкость, хорошо растворимую в хлороформе, толуоле, спиртах, тетрахлорэтилене. Производится в хозрасчетной лаборатории Тартуского государственного университета на договорных началах. Т. кип. 131—133°/3 мм Hg, $d_4^{20} = 0,919 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,4544$. Экстракционные свойства 2-изопропил-5-метил-1,3-гександиола показаны в таблице 6.

Таблица 6

Экстракционные свойства 2-изопропил-5-метил-1,3-гександиола

Обрабатываемый объект С Н ₃ ВО ₃	Разбавитель, концентрация экстрагента	Степень экстракции R, %
Н ₃ ВО ₃ , 0,1 моль/л	0,79 моль/л в С ₂ Сl ₄	97,42
Н ₃ ВО ₃ , 0,1 моль/л	0,79 моль/л в СНСl ₃	97,14
"	0,79 моль/л в керосине	95,71
Н ₃ ВО ₃ , 0,1 моль/л 6 моль/л НСl	0,79 моль/л в С ₂ Сl ₄	99,21
Н ₃ ВО ₃ , 0,1 моль/л NaCl, 25%	0,79 моль/л в СНСl ₃	97,54
Н ₃ ВО ₃ , 0,1 моль/л MgCl ₂ , 29,1%	"	97,44

2-изопропил-5-метил-1,3-гександиол экстрагирует борную кислоту с высокими коэффициентами распределения в широком интервале рН — от 6-нормальных кислот до рН=8. Равновесие устанавливается очень быстро — за 5 минут. Борная кислота из экстрактов может быть переведена в водную фазу обработкой 1—3%-ным раствором гидроксида натрия [10].

В отличие от 2-пропил-1,3-гептандиола, 2-изопропил-5-метил-1,3-гександиол не теряет своей эффективности в кислой среде. Исходным сырьем для его получения является производящийся промышленностью и относительно дешевый изовалериановый альдегид. Высокая эффективность 2-изопропил-5-метил-1,3-гек-

сандиола позволяет предложить его для концентрирования малых количеств бора и повышения таким образом чувствительности фотометрического определения бора кармином или 1,1'-диантримидом. Уменьшение объема экстрагента в 5—10 раз относительно пробы (водной фазы) позволяет за 1 цикл экстракции в оптимальных условиях перевести в органическую фазу 95—91% пробы соответственно, что находится еще в пределах ошибок фотометрического метода определения бора.

НОРМАЛЬНЫЕ 1,3-ДИОЛЫ

Смесь нормальных 1,3-диолюв: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{CHOH}-$
 $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, где $n=4-8$, но 80—95% составляют вещества с $n=5-7$, т. е. *n*-1,3-нонан, *n*-1,3-декан и *n*-1,3-ундекандиол — синтезирована в ИХКиГ СО АН СССР [11]. Исходным сырьем являются промышленно доступные и дешевые смеси жирных кислот (СЖК), фракции C_7-C_9 . Получаемая смесь *n*-1,3-диолюв под условным названием КЗК-9,11 рекомендуется для извлечения бора из вод хлорнатриевого типа, растворов, получаемых при кислотном разложении бедного боратового сырья.

КЗК-9,11 — вязкая бесцветная или желтоватая жидкость, малорастворимая в воде (0,4—0,52%, 25°) и солевых растворах (сотые доли %), растворяется в большинстве органических растворителей, плохо в декане. Не горюча (температура вспышки 138°С), не токсична для человека и животных. Экстракционные свойства КЗК-9,11 показаны в таблице 7 [12].

Таблица 7

Экстракционные свойства КЗК-9,11

Обрабатываемый объект	Разбавитель, концентрация КЗК-9, 11	Степень экстракции R, %
H_3BO_3 , 0,1 моль/л	2 : 8 в CHCl_3	88,17
H_3BO_3 , 0,1 моль/л	2 : 8 в о-ксилоле	77,06
NaCl , насыщ. р-р, 20°	1 : 9 о-ксилол	87,05
H_3BO_3 , 0,1 моль/л	1 : 9 керосин	70,24
MgCl_2 29,1%	1 : 9 о-ксилол	96,00

Хотя КЗК-9,11 по эффективности несколько уступает вышеописанным индивидуальным диолам, он перспективен для использования в технологии борных продуктов ввиду ожидаемой низкой стоимости и доступности.

НЕОРСИНЫ

Нами изучен новый класс экстрагентов борной кислоты — неорсины, которые, в отличие от рассмотренных ранее β -диолов, особенно эффективны для извлечения бора из кислых растворов. Из растворов хлорида магния за один цикл экстракции они извлекают 79—100% бора.

Неорсины синтезированы в ИХКиГ СО АН СССР. Это вязкие бесцветные высококипящие жидкости или низкоплавкие кристаллические вещества, малорастворимые в воде и солевых растворах. Хорошо растворяются в органических растворителях. Не горючи, не взрывоопасны, не токсичны для человека и животных. Свойства неорсинов иллюстрируются таблицей 8.

Экстракционные свойства неорсинов показаны в таблице 9. Максимальная степень экстракции в кислой среде достигается за очень короткое время — 1 минуту интенсивного перемешивания водной и органической фазы.

Таблица 8

Свойства некоторых неорсинов

Свойство	Неорсин I	Неорсин II
Внешний вид	Вязкая жидкость	Вязкая жидкость
Т. кип. °С	120°/1 мм Hg	143—145/1 мм Hg
d_4^{20} , г/см ³	0,9531	0,987
n_D^{20}	1,4580 (22°)	1,4566/25°
Температура вспышки °С	156	156
Растворимость в H ₂ O, 25°, % масс.	0,56	0,083
в NaCl, 5M	—	0,015
NaOH, 9,67%	0,03	0,01
NaOH, 2,72%	0,17	0,04
MgCl ₂ , 29,4%	—	0,04

Неорсины хорошо экстрагируют борную кислоту как из разбавленных, так и из концентрированных ее растворов, но для обеспечения полноты экстракции необходим десятикратный молярный избыток экстрагента по отношению к бору.

Лучше всего неорсины экстрагируют борную кислоту из насыщенного раствора хлористого магния при pH=1, однако некоторые из них высокоэффективны также при естественном pH этих рассолов (см. таблицу 9).

В растворе, содержащем 29% хлористого магния и 0,55 г/л бора в виде борной кислоты, использование неорсинов позволяет

уменьшить содержание бора за один цикл экстракции примерно в 1000 раз.

Таблица 9

Экстракция борной кислоты растворами неорсинов в тетрахлорэтилене в зависимости от состава обрабатываемого раствора (объемы водной и органической фазы равны, время контакта фаз — 1 мин)

Состав обрабатываемого раствора	Концентрация экстрагента	Экстрагент				
		неорсин I	неорсин II	неорсин III	неорсин V	неорсин VI
		степень экстр., R%	R%	R%	R%	R%
H ₃ BO ₃ 0,1M pH=1	0,7 M	83,84	—	44,44	78,36	53,5
H ₃ BO ₃ 0,1M H ₂ SO ₄ 6н.	0,5 M	—	84,1	—	—	—
H ₃ BO ₃ 0,1M HCl 6 н.	0,5 M	98,5	98,5	—	—	—
MgCl ₂ 29% H ₃ BO ₃ 0,1M pH=1	0,7 M	97,44	—	98,77	94,74	95,0
	0,5 M	99,0	99,8	99,8	96,0	100

Вторая область применения неорсинов — это очистка от бора сильноокислых растворов. Они способны за один цикл экстракции извлечь в органическую фазу 95—99% борной кислоты из таких растворов; например, за один цикл экстракции в растворе концентрированной соляной кислоты, содержащей первоначально до 1% борной кислоты, содержание последней может быть снижено до 0,011—0,006%, за два цикла экстракции до $4 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-5}$ % соответственно.

Таблица 10

Экстракция борной кислоты неорсинами из естественного рассола, содержащего 15% MgCl₂ и 0,0086 моль/л H₃BO₃

Шифр экстрагента и его концентрации	pH раствора	D	R%
Неорсин-1 0,5 моль/л в C ₂ Cl ₄	1	5,5	84,6
Неорсин-1 0,24 моль/л в C ₂ Cl ₄	1	5,1	83,5
Неорсин-2 0,24 моль/л в C ₂ Cl ₄	1	7,7	88,5
Неорсин-3 0,65 моль/л в C ₂ Cl ₄	1	8,2	89,1

Удаление борной кислоты из раствора хлористого магния (29%) растворами неорсинов в тетрахлорэтилене

Концентрация экстрагента, объемн. %	Отношение объема органической фазы к водной	Неорсин-II		Неорсин-I	
		D	R%	D	R%
10	1:1	92,2	99,2	90	99
10	1:2	90	98	90	98
5	1:1	840	99,9	90	99
5	1:2	840	99,8	90	98
2,5	1:1	41	97,6	16	94

Очистке могут подвергаться растворы кислот вплоть до 11-ти молярных. При этом сам экстрагент не претерпевает изменений, он может быть легко регенерирован обработкой щелочью и возвращен в процесс.

Например, при экстракции борной кислоты из концентрированной соляной кислоты неорсином-3 процент экстракции не снижается по крайней мере в сорока последовательных циклах экстракция—реэкстракция. При этом извлечение соляной кислоты в органическую фазу незначительно и составляет ~0,02 моль/л.

Экстрагенты легко регенерируются растворами щелочей, например, 2—3-процентным раствором гидроксида натрия, а соединение бора из щелочной вытяжки может быть легко выделено в виде буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или монобората натрия $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по желанию потребителя.

ВЫВОДЫ

Каждый из рассмотренных в настоящем обзоре новых экстрагентов борной кислоты — 2,6-диметил-4,6-октандиол, 2-пропил-1,3-гептандиол, 2-изопропил-5-метил-1,3-гександиол, 2,2-дипропил-1,3-пропандиол, *n*-1,3-диоли C_7 — C_{11} , неорсины — имеет свои индивидуальные особенности, определяющие оптимальные условия экстракции борной кислоты и области применения. Так, 2,6-диметил-4,6-октандиол перспективен для отделения бора от мешающих элементов при определении его макроколичеств в растворах, ингибиторах коррозии, боратах тяжелых металлов, фосфорных удобрениях и др. титрованием по обычной методике и особенно методом спектрометрии пламени.

2,2-дипропил-1,3-пропандиол — единственный из рассмотренных диолов, в хлороформном экстракте которого бор может быть оттитрован без предварительной реэкстракции. Поэтому послед-

ний удобно использовать при определении бора в сложных смесях.

2,2-дипропил и 2-изопропил-5-метил-1,3-гександиол пригодны для отделения микроколичеств бора от мешающих его определению ионов при фотометрическом определении кармином или 1,1'-диантримидом. Они перспективны для использования при анализе сталей и никелевых сплавов. 2-изопропил-5-метил-1,3-гександиол, кроме того, может быть использован для концентрирования борной кислоты. Чувствительность карминового или 1,1'-диантримидного метода при этом может быть увеличена в 2—10 раз. Нормальные 1,3-дио́лы перспективны для извлечения бора из природных и технологических хлорнатриевых и хлормagneйных рассолов, неорсины — для извлечения бора и глубокой очистки от бора концентрированных кислот и хлорида магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балодэ М. М., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 4, с. 406—411.
2. Дзене А. Е., Шварц Е. М. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 199—202.
3. Путнись А. Я., Шварц Е. М., Балодэ М. М. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 5, с. 519—521.
4. Путнись А. Я., Шварц Е. М., Николаев А. В. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 1, с. 49—53.
5. Зуйкова Н. В., Семененко К. А., Дзене А. Е., Шварц Е. М., Критинина. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1982, № 2, с. 190.
6. Игнаш Р. Т., Шварц Е. М., Брусиловский П. И., Тимотхеус Х. Р.-Ю., Мыттус Э. Р. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 145—147.
7. Игнаш Р. Т., Шварц Е. М., Гусева Т. Ф., Остроушко Ю. И., Брусиловский П. И., Тимотхеус Х. Р.-Ю., Мыттус Э. Р. V Всесоюзная конференция по химии экстракции: Тез. докл. — Новосибирск, 1978, с. 77.
8. Путнись А. Я., Шварц Е. М. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 547—551.
9. Бернана А. А., Шварц Е. М., Тимотхеус Х. Р.-Ю., Мыттус Э. Р. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 3, с. 276—279.
10. Игнаш Р. Т., Шварц Е. М., Тимотхеус Х. Р.-Ю., Мыттус Э. Р. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, № 5, с. 614—617.
11. Кирчанов А. А., Занина А. С., Котляревский И. Л., Шварц Е. М. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, № 4, с. 909—911.
12. Путнись А. Я., Калве И. А., Сенникова Л. М., Кирчанов А. А., Занина А. С., Котляревский И. Л. IV Всесоюзная конференция по химии экстракции. — Кемерово, 1981, с. 76.

J. Svarce, R. Ignašs, A. Dzene, A. Bernāne, P. Telženska,
A. Putniņa, L. Senņikova, I. Kalve

EXTRACTING AGENTS OF BORIC ACID

Summary

The characteristics of a number of effective extracting agents of boric acid are given. They include 2,6-dimethyl-4,6-octanediol, 2-propyl-1,3-heptanediol, 2,2-dipropyl-1,3-propanediol, 2-isopropyl-5-methyl-1,3-hexanediol, normal-1,3-diols with 9-11 carbon atoms, extracting agents called «neorcines».

Each of them has its own peculiar properties determining the optimal extraction conditions for boric acid, as well as the field of application. Thus, 2,6-dimethyl-4,6-octanediol can be used for separating boron from interfering elements when determining its macro-quantities in water, corrosion inhibitors, borates of heavy metals, phosphorous fertilizers etc. by conventional titration methods, especially by flame spectrophotometry. 2,2-dipropyl-1,3-propanediol is the only one of all the above extracting agents that allows to determine boron by direct titration in the extract without preliminary reextraction in an alkali. It is convenient for use in boron analysis in complex mixtures.

2,2-dipropyl-1,3-propanediol and 2-isopropyl-5-methyl-1,3-hexanediol can be employed for separating micro-amounts of boron from interfering macro-admixtures in photometric determination of boron by carmine or 1,1'-diantrimide. Both extracting agents can find application in determining boron in steels, nickel alloys and other materials.

Besides, 2-isopropyl-5-methyl-1,3-hexanediol can be used for concentrating boric acid. It increases the sensitivity of carmine and 1,1'-diantrimide method for determining boron two- to tenfold.

Normal 1,3-diols can be employed for extracting boron from poor boron minerals, magnesium chloride and sodium chloride brines. Neorcines are employed for complete removal of boron from concentrated acids and magnesium chloride.

УДК 661.65+542.61

А. А. Смирнов, Е. Е. Фроловский

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БОРА ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
галургии

Интенсивное развитие химии бора, широкое внедрение в промышленность борных соединений ставит вопрос о расширении его сырьевой базы.

Получение борных продуктов в настоящее время из боратых и борсиликатовых руд приводит к постепенному их истощению, к вовлечению в производство все более бедных руд, к усложнению методов их переработки.

Мощным потенциальным источником борного сырья, не используемым до настоящего времени из-за отсутствия разработанной экономически обоснованной технологии его переработки, являются природные рассолы, концентрация бора в которых достигает 2—3 г/л, считая на B_2O_3 , а запасы оцениваются в сотни миллионов тонн.

Известным способом извлечения бора из растворов является экстракционный метод, при котором весьма существенным является солевой состав раствора, его кислотность, выбор того или иного селективного органического реагента, обладающего минимальной растворимостью в водных средах, легко регенерируемого, химически стойкого и доступного для промышленности.

Одним из наиболее эффективных экстрагентов борной кислоты из водных солевых растворов являются одноатомные алифатические спирты (бутиловый, амиловый и их изомеры) [1, 2]. Однако значительная растворимость низших спиртов в воде и ограниченность их производства затрудняют возможность использования последних для экстракции бора из природных солевых рассолов в промышленных масштабах.

Более перспективным представляется использование для этих целей спиртов более высоких фракций и их смесей.

В настоящей работе приводятся результаты лабораторных исследований и стендовых испытаний процессов экстракции борной кислоты из водно-солевых растворов алифатическими спиртами фракций C_7-C_9 , смесь высших спиртов (СВС) и ре-экстракции H_3BO_3 из органической фазы водой.

ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Принимая во внимание тот факт, что наиболее крупные гидроминеральные источники борсодержащего сырья представляют собой рассолы, сконцентрированные до насыщения по магниевым солям в результате испарения морской воды, исследования по экстракции борной кислоты проводили применительно к растворам, содержащим хлорид и сульфат магния.

В качестве экстрагента применяли октиловый спирт квалификации «ч», искусственно приготовленную смесь спиртов фракций $C_7+C_8+C_9$ реактивной квалификации в объемном соотношении 1:1:1, технические спирты C_7-C_9 (ГОСТ 19652—74), широко выпускаемые отечественной химической промышленностью, и смесь высших спиртов (СВС) состава: $C_{12}H_{25}OH$ — 29,9%, $C_{14}H_{29}OH$ — 3,5%, $C_{16}H_{33}OH$ — 63,8%, фракции выше C_{16} — 2%, фракции ниже C_{12} — 0,8%, являющиеся отходами ряда производств органической химии. Разбавителем спиртов служил уайт-спирит (ГОСТ 3134—78). Методика эксперимента описана в [3].

Результаты исследований представлены на рис. 1.

Повышение концентрации $MgCl_2$ в растворе приводит к значительному увеличению коэффициента распределения (K_p) борной кислоты, причем величина его возрастает еще больше с понижением рН раствора. Значительное отличие эффективности экстракции СВС от других использованных экстрагентов объясняется, по всей вероятности, наличием в них высокомолекулярных спиртов с разветвленной углеводородной цепью [4].

Технические спирты C_7-C_9 при экстракции H_3BO_3 из хлор-магниевых рассолов по своей эффективности занимают промежуточное положение. При экстракции борной кислоты из растворов, содержащих до 20% $MgCl_2$, они не отличаются от октилового спирта и смеси спиртов $C_7+C_8+C_9$ реактивной квалификации и лишь при концентрации хлористого магния выше 30% это отличие становится более заметным.

Результаты исследований по экстракции борной кислоты из водных растворов определили наиболее благоприятные условия

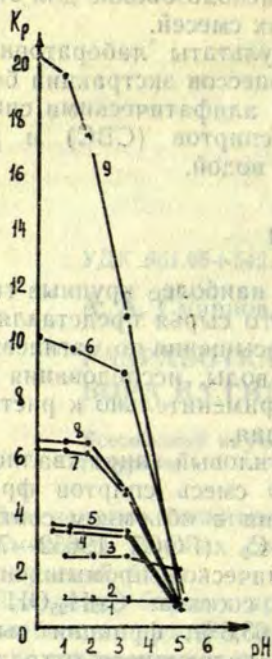


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (K_p) борной кислоты от условий экстракции.

1, 2, 3 — $MgCl_2$ — 19,7%, $MgSO_4$ — 3,85%, экстрагент: 1 — спирт $C_8H_{17}OH$, 2 — техн. спирты C_7-C_9 , 3 — СВС.
 4, 5, 6 — $MgCl_2$ — 26,8%, $MgSO_4$ — 3,76%, экстрагент: 4 — спирты C_7-C_9 квалификации «ч», 5 — спирты C_7-C_9 «техн.», 6 — СВС.
 7, 8, 9 — $MgCl_2$ — 33,0%, $MgSO_4$ — 2,08%, экстрагент: 7 — спирт $C_8H_{17}OH$, 8 — спирт C_7-C_9 «техн.», 9 — СВС.

для ее извлечения — это высокая концентрация хлористого магния в растворе (для практических целей могут иметь значение природные растворы с содержанием $MgCl_2$ более 27%) и низкое значение pH (менее 3), использование в качестве экстрагента смеси высших спиртов.

Однако, ввиду особенностей СВС — достаточно высокой температуры замерзания, непостоянства состава и нерешенности вопроса его обеспечением в настоящее время — дальнейшая разработка технологии извлечения борной кислоты из природных рассолов проводилась с использованием технических спиртов C_7-C_9 , выпуск которых широко освоен в СССР.

Была изучена противоточная экстракция бора из природных рассолов состава (% масс.) $MgCl_2$ — 28,6, $MgSO_4$ — 3,7, KCl — 0,3, $NaCl$ — 0,6, B_2O_3 — 0,2. Плотность раствора — 1,3 т/м³. Экстрагентом служили 50%-ные растворы техн. спиртов C_7-C_9 в уайт-спирите. Условия экстракции: соотношение объемов водной и органической фазы равно 3, время контактирования фаз 10 мин, время отстоя — 60 мин.

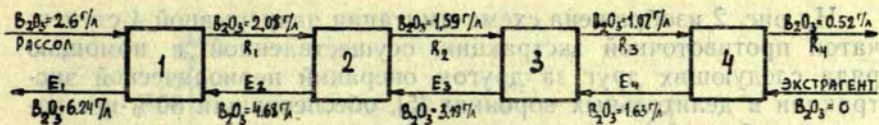


Рис. 2. Схема имитации процесса непрерывной противоточной экстракции из четырех ступеней, R — рафинат, E — экстракт.

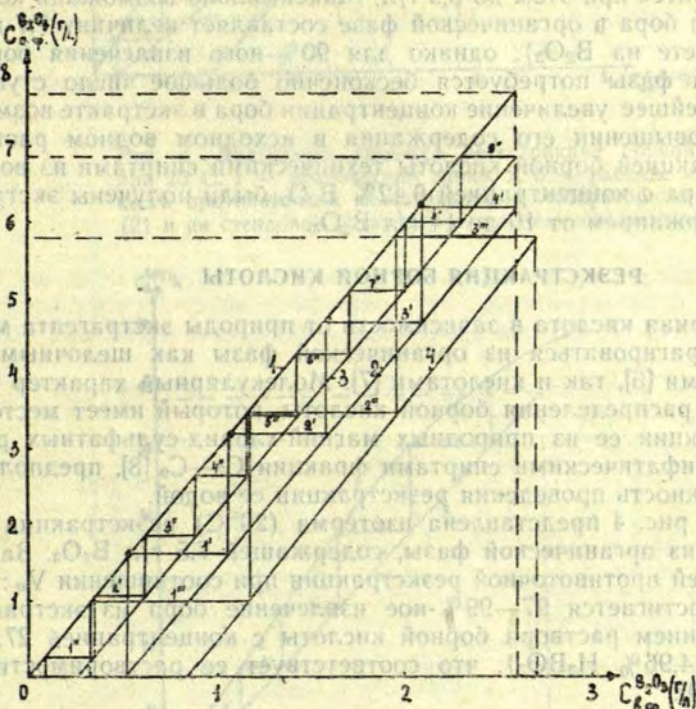


Рис. 3. Диаграмма процесса противоточной экстракции. 1 — равновесная линия, 2, 3, 4 — рабочие линии процесса противоточной экстракции в лабораторных условиях (2, 3) и на стендовой установке в колонном экстракторе (4).

На рис. 2 изображена схема имитации непрерывной 4-ступенчатой противоточной экстракции, осуществленной с помощью ряда следующих друг за другом операций периодической экстракции в делительных воронках [5], обеспечившая 80%-ное извлечение борной кислоты и получение экстракта с содержанием 6,25 г/л B_2O_3 .

Построенная по полученным данным равновесная кривая (рис. 3) позволяет производить расчет числа ступеней противоточной экстракции в соответствии с выбранной рабочей линией процесса. Так, для обеспечения степени извлечения борной кислоты из водного раствора на 90% при тех же условиях проведения процесса экстракции необходимое количество ступеней равно девяти (рис. 3, рабочая линия 3). Концентрация B_2O_3 в экстракте увеличится при этом до 6,9 г/л. Максимально возможная концентрация бора в органической фазе составляет величину 7,7 г/л (в пересчете на B_2O_3), однако для 90%-ного извлечения бора из водной фазы потребуются бесконечно большое число ступеней. Дальнейшее увеличение концентрации бора в экстракте возможно при повышении его содержания в исходном водном растворе. Экстракцией борной кислоты техническими спиртами из водного раствора с концентрацией 0,42% B_2O_3 были получены экстракты с содержанием от 10 до 14 г/л B_2O_3 .

РЕЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Борная кислота в зависимости от природы экстрагента может реэкстрагироваться из органической фазы как щелочными реагентами [6], так и кислотами [7]. Молекулярный характер механизма распределения борной кислоты, который имеет место при экстракции ее из природных магний-хлорид-сульфатных рассолов алифатическими спиртами фракции C_7-C_9 [8], предполагает возможность проведения реэкстракции ее водой.

На рис. 4 представлена изотерма ($20^\circ C$) реэкстракции бора водой из органической фазы, содержащей 7,5 г/л B_2O_3 . За 4—5 ступеней противоточной реэкстракции при соотношении $V_0 : V_n = 4$ достигается 97—99%-ное извлечение бора из экстракта с получением раствора борной кислоты с концентрацией 27,6 г/л B_2O_3 (4,96% H_3BO_3), что соответствует ее растворимости при $20^\circ C$ [9].

Дальнейшее увеличение концентрации борной кислоты в реэкстракте возможно лишь при изменении температурных условий процесса реэкстракции.

Кривая распределения бора при реэкстракции его из органической фазы водой при температуре $80^\circ C$ представлена на рис. 5. Опыты проводились в стеклянной колбе с механической ме-

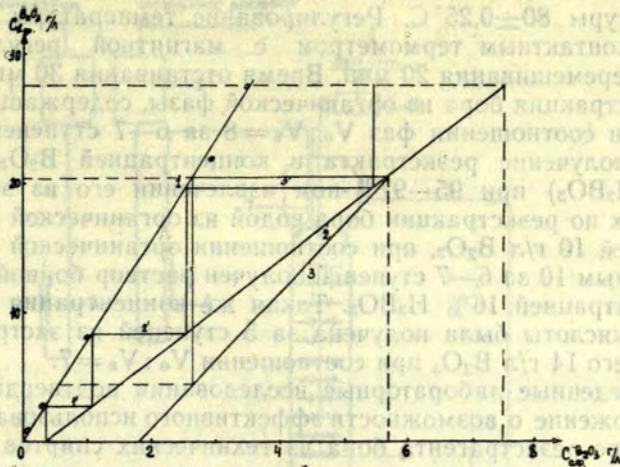


Рис. 4. Диаграмма процесса реэкстракции борной кислоты при 20° С. 1 — равновесная линия, 2, 3 — рабочие линии процесса противоточной реэкстракции в лабораторных условиях (2) и на стеновой установке в колонном экстракторе (3).

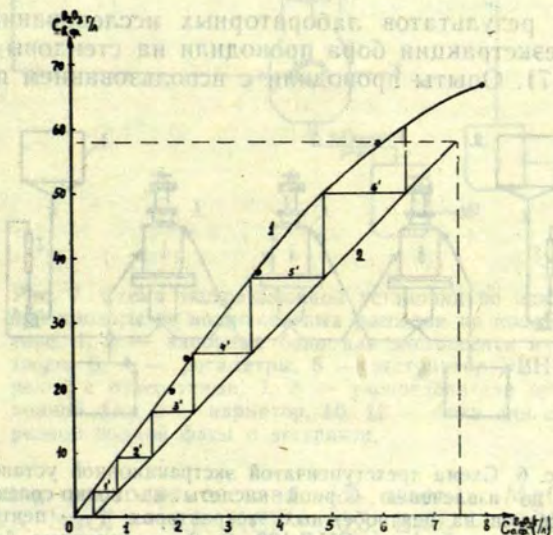


Рис. 5. Диаграмма процесса реэкстракции борной кислоты при 80° С. 1 — равновесная линия, 2 — рабочая линия.

шалкой, помещенной в термостат с водой ТС-16А, нагретой до температуры $80 \pm 0,25^\circ \text{C}$. Регулирование температуры производилось контактным термометром с магнитной регулировкой. Время перемешивания 20 мин. Время отстаивания 30 мин.

Реэкстракция бора из органической фазы, содержащей 7,5 г/л B_2O_3 , при соотношении фаз $V_o : V_v = 8$ за 6—7 ступеней обеспечивает получение реэкстракта с концентрацией $\text{B}_2\text{O}_3 = 58$ г/л (9,8% H_3BO_3) при 95—97%-ном извлечении его из экстракта. В опытах по реэкстракции бора водой из органической фазы, содержащей 10 г/л B_2O_3 , при соотношении органической и водной фаз равным 10 за 6—7 ступеней получен раствор борной кислоты с концентрацией 16% H_3BO_3 . Такая же концентрация раствора борной кислоты была получена за 5 ступеней из экстракта, содержащего 14 г/л B_2O_3 при соотношении $V_o : V_v = 7$.

Проведенные лабораторные исследования подтвердили наше предположение о возможности эффективного использования воды в качестве реэкстрагента бора из технических спиртов фракций C_7 — C_9 и замене ею таких реэкстрагентов, как растворы бикарбоната натрия, кальцинированной соды, едкого натра и др.

СТЕНДОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ И РЕЭКСТРАКЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Проверку результатов лабораторных исследований по экстракции и реэкстракции бора проводили на стендовых установках (рис. 6, 7). Опыты проводили с использованием природных

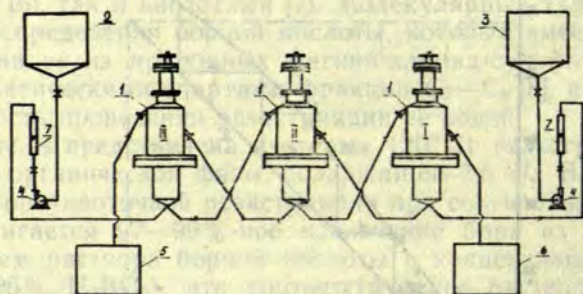


Рис. 6. Схема трехступенчатой экстракционной установки по извлечению борной кислоты из водно-солевых рассолов на центробежных экстракторах. 1 — центробежный экстрактор ЭЦЛ-100, 2, 3 — напорные баки для водного раствора и экстрагента, 4 — дозирующие насосы, 5, 6 — баки для сбора обезборенного водного раствора и экстракта, 7 — ротаметры.

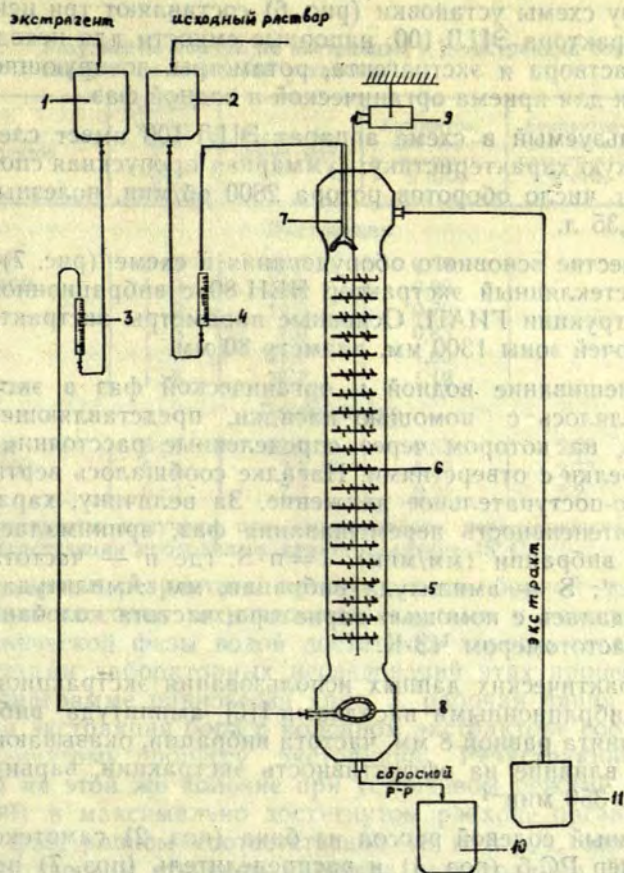


Рис. 7. Схема экстракционной установки по извлечению борной кислоты из водно-солевых рассолов на колонном экстракторе. 1, 2 — напорные баки для экстрагента и водного раствора, 3, 4 — ротаметры, 5 — экстрактор ЭВН-80, 6 — тарелки с отверстиями, 7, 8 — распределители органической и водной фаз, 9 — варматор, 10, 11 — баки для сбора обезбренной водной фазы и экстракта.

борсодержащих рассолов состава (% , масс.): $MgCl_2$ — 27,8, $MgSO_4$ — 3,5, $NaCl$ — 0,6, KCl — 0,3, B_2O_3 — 0,21. Рассолы были подкислены соляной кислотой до $pH=2$. В качестве экстрагента использовали 50%-ные растворы техн. спиртов в уайт-спирите.

Основу схемы установки (рис. 6) составляют три центробежных экстрактора ЭЦЛ-100, напорные емкости для исходного солевого раствора и экстрагента, ротаметры, дозирующие насосы и емкости для приема органической и водной фаз.

Используемый в схеме аппарат ЭЦЛ-100 имеет следующую техническую характеристику: суммарная пропускная способность до 40 л/ч, число оборотов ротора 2800 об/мин, полезный объем ротора 0,35 л.

В качестве основного оборудования в схеме (рис. 7) использовался стеклянный экстрактор ЭВН-80 с вибрационной насадкой конструкции ГИАП. Основные параметры экстрактора: высота рабочей зоны 1300 мм, диаметр 80 мм.

Перемешивание водной и органической фаз в экстракторе осуществлялось с помощью насадки, представляющей собой стержень, на котором через определенные расстояния закреплены тарелки с отверстиями. Насадке сообщалось вертикальное возвратно-поступательное движение. За величину, характеризующую интенсивность перемешивания фаз, принималась интенсивность вибрации (мм/мин): $I = n \cdot S$, где n — частота вибрации, мин⁻¹; S — амплитуда вибрации, мм. Амплитуда колебаний задавалась с помощью вариатора, частота колебаний измерялась частотомером ЧЗ-К.

Из практических данных использования экстракционных колонн с вибрационными насадками [10] амплитуда вибрации S была принята равной 8 мм, частота вибрации, оказывающая наибольшее влияние на эффективность экстракции, варьировалась от 250 до 350 мин⁻¹.

Исходный солевой рассол из бака (поз. 2) самотеком через расходомер РС-5 (поз. 4) и распределитель (поз. 7) подавался в верхнюю часть экстракционной колонны. Противотоком из емкости (поз. 1) через расходомер РС-3 (поз. 3) и распределитель (поз. 8) в нижнюю часть колонны поступал экстрагент. Скорость потоков регулировалась зажимами на трубопроводах перед расходомерами.

Обезборенный рассол собирался в емкость (поз. 10), а органическая фаза (экстракт), обогащенная бором, — в емкость (поз. 11).

В процессе реэкстракции бак (поз. 2) использовался в качестве напорной емкости для реэкстрагента (воды).

В таблице представлены результаты стендовых опытов по экстракции и реэкстракции борной кислоты.

Результаты опытов по экстракции и реэкстракции борной кислоты на стендовой установке

Экстрактор	Соотношение фаз $\frac{V_o}{V_v}$	Расход по сумме фаз, л/ч	Концентрация бора в экстракте, % B_2O_3	Концентрация бора в реэкстракте, % B_2O_3	Извлечение, %
Экстракция					
ЭВН-80	1 : 3	60,0	0,68		66,3*
ЭЦЛ-100	1 : 3	28,0	0,69		67,2
"	1 : 3	14,0	0,79		77,0
"	1 : 3	7,0	0,83		81,3
"	1 : 5	23,3	1,00		57,0
"	1 : 6	15,7	1,12		54,5
Реэкстракция					
ЭВН-80	6 : 1	21,0	0,67	2,03	52,7
ЭЦЛ-100	6 : 1	7,7	0,92	2,77	57,6
"	6 : 1	7,7	0,92	3,2	83,0**

* Результаты получены при интенсивности перемешивания фаз 2000.

** Реэкстракция проводилась при температуре 45°С.

Полученные результаты по экстракции борной кислоты из природных рассолов техническими спиртами и реэкстракции ее из органической фазы водой достаточно хорошо согласуются с результатами лабораторных исследований этих процессов.

По диаграмме равновесия (рис. 3, рабочая линия 4) противоточная экстракция бора в колонном экстракторе соответствует 2,5-ступенчатому процессу экстракции. Реэкстракция борной кислоты на этой же колонне при устойчивом режиме ее работы ($I=2000$) и максимально достигнутом расходе органической и водной фаз, равном соответственно 18 и 3 л/ч, соответствует 1,5 теоретическим ступеням процесса реэкстракции. Повышение температуры процесса позволяет повысить степень реэкстракции бора из органической фазы и увеличить концентрацию борной кислоты в реэкстракте.

На основании результатов лабораторных исследований и стендовых испытаний выданы исходные данные на проектирование опытной установки по извлечению борной кислоты из природных хлормагниевого рассола методом жидкостной экстракции техническими алифатическими спиртами фракции C_7-C_9 .

ВЫВОДЫ

1. Технические спирты C_7-C_9 являются эффективным экстрагентом борной кислоты из природных концентрированных хлормагниевого рассола.

2. Использование воды в качестве реэкстрагента бора из органической фазы позволяет получать при противоточной реэкстракции растворы борной кислоты, близкие к насыщению (4,9% H_3BO_3 , $T=20^\circ C$).

3. Повышение температуры процесса обеспечивает возможность получения более концентрированных растворов борной кислоты (16% H_3BO_3).

4. Центробежные экстракторы и экстракторы колонного типа с вибрационной насадкой являются эффективным оборудованием для извлечения бора из природных рассолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов Е. Е., Азарова Л. А. — ЖНХ, 1967, т. 12, № 6, с. 1624.
2. Виноградов Е. Е. — ЖНХ, 1967, т. 12, № 7, с. 1930.
3. Смирнов А. А., Шихеева Л. В., Зырянов В. В., Бегерская Г. Е. — ЖНХ, 1976, № 10, с. 2355.
4. Виноградов Е. Е., Кулиев А. А., Лепешков И. Н., Лыжина Л. Д. — ЖНХ, 1978, № 10, с. 2774.
5. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. — М.: Химия, 1966, с. 408.
6. Виноградов Е. Е., Лепешков И. Н., Кулиев А. А. — В кн.: Химия и технология редких, цветных металлов и солей : Тез. докл. конф. — Фрунзе, 1977, с. 134.
7. Кононова Г. Н., Черкашин П. Л., Макотинский В. Ю., Мартюшин А. И. — В кн.: Всесоюзное совещание по химии и технологии йода и брома : Тез. докл. Ашхабад, 1980, с. 26—27.
8. Смирнов А. А., Игнатов И. С., Бегерская Г. Е. — В кн.: Калийная промышленность : Реф. сб., 1978, с. 30—32.
9. Горюновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряг Е. Ф. Краткий справочник по химии. — Киев: АН УССР, 1962, с. 350.
10. Гельперин Н. И., Пebaлк В. Л., Чехомов Ю. К. — Хим. пром., 1965, с. 41.

A. Smirnovs, E. Frolovskis

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR EXTRACTING BORON FROM HYDROMINERALS

Summary

1. Technical alcohols C_7-C_9 are effective extractors of boric acid from magnesium chloride in concentrated naturally occurring brine.

2. The use of water for reextracting boron from the organic phase by countercurrent extraction method permits to produce almost concentrated boric acid solutions (4,9% H_3BO_3 at $20^\circ C$).

3. Temperature rise during the process permits to produce more concentrated boric acid solutions (16% H_3BO_3).

4. Centrifugal extractors and the extraction column with vibrating packing are effective apparatus for extracting boron from naturally occurring brines.

УДК 666.296

Л. А. Клявня

БОРСОДЕРЖАЩИЕ БЕССВИНЦОВЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГОНЧАРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Внешний вид и свойства керамических изделий зависят от типа и качества глазурного покрытия.

Подбор компонентов при разработке составов глазурей зависит не только от свойств и качества применяемого исходного сырья. В значительной мере это регулируют и другие условия, которые могут снижать качество глазури. Такими определяющими пригодность производственных глазурей факторами являются: стоимость сырья, его доступность, ядовитость и др. В этом разрезе для гончарных глазурей важность приобретает ядовитость свинца и дефицитность бора. Свинец является вредным веществом как для изготовителей, так и для потребителей, поэтому уже давно керамическому производству предъявлено требование о полном изъятии свинцовых соединений из состава глазурей. Свинец в глазурях действует в качестве сильного плавня, придает изделиям изящный вид. Особенно важно это условие при изготовлении художественных изделий.

Реальными заменителями свинца в этом отношении являются соединения бора. Так как бор принадлежал к дефицитным соединениям, то для керамической промышленности разрабатывались малосвинцовые и малоборные составы глазурей.

Вопрос снабжения бором значительно изменился в течение обсуждаемого периода времени.

При ознакомлении с отечественной литературой по легкоплавким глазурям (см. журнал «Стекло и керамика» за 1945—1981 годы) мы обнаружили, что в первые послевоенные годы в основном разрабатывались безборные или малоборные гла-

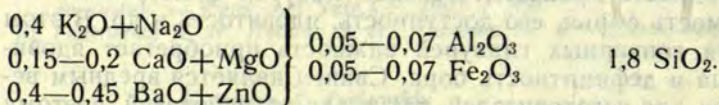
зури. При отказе от свинца и бора основными плавнями остаются щелочи, Fe_2O_3 и соединения фтора.

Нами начаты экспериментальные работы по подбору составов глазурей с плавнями, способными замещать свинец применимо к местным глинам более тридцати лет назад [1]. Эта глина имеет следующий химический состав:

содержание, вес. %

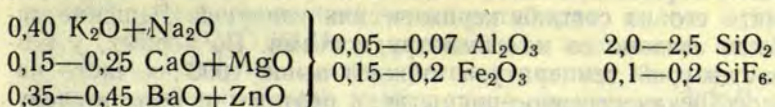
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	4,99
CaO	7,21
MgO	3,82
Al_2O_3	14,51
TiO_2	0,81
Fe_2O_3	7,99
SiO_2	49,91
CO_2	6,90
SO_3	0,22
П. п. п.	11,21

До этого было уже известно, что невозможно безграничное повышение содержания оксидов щелочных металлов. Такие глазури термически и химически малоустойчивы. В целях получения бессвинцовой и безборной глазури с температурой обжига $980\text{--}1000^\circ\text{C}$ рекомендовались составы (№ 22) с общей формулой:



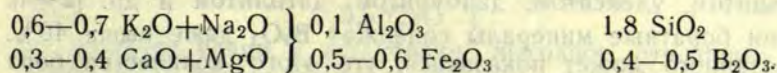
Эти глазури прозрачны и блестящи, нанесенные тонким слоем после обжига на керамическое изделие, дают малозаметный цек. Содержание оксидов щелочных металлов максимально допустимое. Дальнейшее их повышение создает на поверхности глазурного покрытия белый налет, который отмывается водой, но после высыхания снова появляется. Оксид цинка вводится с таким расчетом, чтобы глазурь не стала глухой, остальная часть MeO вводится карбонатом бария. При небольшом содержании оксида железа глазурь на красном черепке глины достаточно светла и прозрачна. Как показали многочисленные опыты, именно оксид железа не только действует как сильный плавень, но и повышает термическую стойкость покрытия. Несмотря на то, что глазури с основой № 22 имеют хороший внешний вид, их качество нельзя считать удовлетворительным.

Дальнейшие попытки по созданию бессвинцовых глазурей были направлены на увеличение содержания железа в них. Некоторые успехи были достигнуты также введением кремнефтористого натрия. Например, состав № 324:



Это глазурь темноватого оттенка, пригодная для подглазурной росписи.

Положительный эффект достигнут применением отдельных борсодержащих составов, например, № 247:

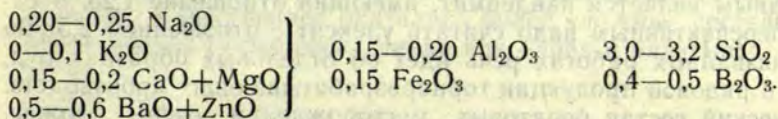


Содержание B_2O_3 10%.

Высокое содержание оксида железа придает глазури коричневый цвет и ограничивает ее применение для глазурования керамических изделий.

При дальнейшей работе получены составы типа № 177, имеющие окраску светлей предыдущих составов, что позволяет применить подглазурные краски.

Содержание B_2O_3 9%.



Все до сих пор исследованные нами легкоплавкие глазури с температурой обжига $950 - 1000^\circ$ — фриттованные. При такой температуре в окислительной среде местные глины вполне устойчивы, но даже при кратковременном действии восстановительной среды изделия деформируются.

Наши ранние исследования показали, что вряд ли перспективно создание качественных бессвинцовых керамических глазурей низкотемпературного обжига без применения соединений бора.

По мере улучшения снабжения бором разрабатывались малосвинцовые и малоборные составы глазурей. Сказанное непосредственно отражается и в количестве публикаций по этим вопросам. Если в пятидесятые и шестидесятые годы по разработке легкоплавких борсодержащих глазурей опубликовано 12 и 14 статей соответственно, то уже в семидесятые годы их более тридцати.

Основными борсодержащими веществами для керамической промышленности являются борная кислота и бора. Долгое время, включая шестидесятые годы, бор считался дефицитным. Исследовательские работы велись с целью уменьшить или полностью исключить его из состава керамических глазурей. Решение задачи было связано со многими трудностями. Во первых, у безборных глазурей температура обжига выше 1000° , и часто наблюдалось некачественное покрытие, и поэтому от бора в глазурях отказывались полностью.

Проводились поисковые работы по замене буры и борной кислоты в глазурях менее дефицитными материалами, главным образом рудами боратов и боросиликатов — гидроборатом, колеманитом, улекситом, данбурином, датолитом и др. [2—4].

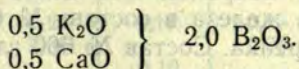
Сами боратные минералы содержат B_2O_3 даже выше 40%. Из сказанного может показаться, что этого количества бора вполне достаточно для полной замены свинца в глазурях, но дело обстоит сложнее. В природных боратах содержится много CaO и MgO . Присутствие этих компонентов необходимо, но в определенных количествах, превышение которых влечет за собой повышение температуры политного обжига. Характерным показателем пригодности боратов в качестве плавня является мольное отношение B_2O_3 к сумме оксидов щелочноземельных металлов. С этой точки зрения из перечисленных боратов наименее пригодным является пандермит, имеющий отношение 1,25, а самым перспективным надо считать улексит с отношением 2,5. Во всех названных работах речь идет об отдельных образцах руд, но не о рядовой продукции горноразрабатывающих производств. Химический состав боратовых месторождений очень сложен. Разрабатываемые продукты под названием боратовые руды — это смесь различных боратов кальция и магния с глиной, известняком, гипсом [5]. Поэтому природные бораты не нашли широкого применения в керамической промышленности, так как глазурям необходимо сырье со строго определенным химическим составом. При необходимости до семидесятых годов применялись малоборные составы глазурей. В этот период многоборными считались составы, содержащие B_2O_3 до 10%.

Коренным образом ситуация изменилась после того, как отечественная промышленность стала осваивать переработку боросиликатного сырья. Непосредственным продуктом переработки бордатолитовой руды и представляющим большой практический интерес является диборат кальция $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ [6].

Это вещество вследствие высокого содержания кальция и отношения $CaO : B_2O_3$ не может быть использовано для производства легкоплавких глазурей. Приготавливались фриттованные гла-

зури, в которые часть бора вводилась диборатом кальция, а остальная — борной кислотой.

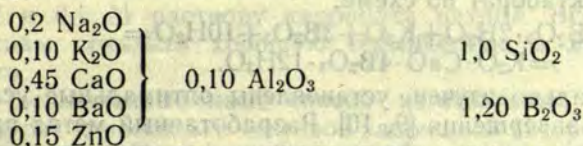
При развитии исследовательских работ по синтезу боратов особый интерес с самого начала представил впервые синтезированный и исследованный нами октаборат калия и кальция: $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$, в дальнейшем названный октаборатом [7]. Это соединение синтезируется легко, на воздухе устойчиво, малорастворимо в воде, температура плавления $720^\circ C$. Из формулы видно, что соединение имеет высокое содержание бора, что становится более наглядным при его написании в виде глазурной формулы:



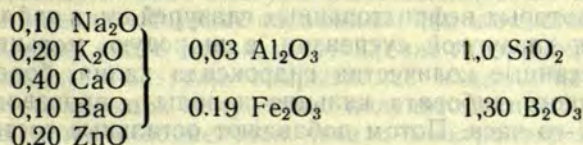
Наличие калия в октаборате, выгодное отношение между CaO и B_2O_3 делает его перспективным сырьем для керамической промышленности. Ввод оксида кальция совместно с борным ангидридом повышает химическую стойкость и механическую прочность глазурного покрытия.

Октаборат интересен не только своим химическим составом, но также малой растворимостью в воде, что позволяет создать нефритованные легкоплавкие глазури. Эти работы увенчались успехом [8]. Равномерное, гладкое глазурное покрытие было получено даже простым смешиванием в равных частях октабората и глины. Качественнее оказались более сложные составы, в которые введен также оксид цинка или бария и циркона.

№ 47



№ 610



№ 660

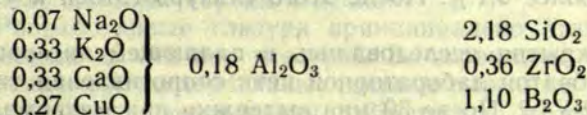


Таблица 1

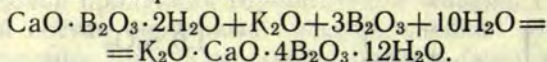
Содержание боратов в нефритованных глазурях (в вес. %)

Борат	№ глазури		
	47	610	660
Октаборат калия и кальция	10,50	31,20	23,80
Боронатрокальцит	51,50	19,0	10,0
Содержание В ₂ О ₃ в шихте	36,50	34,80	22,10

Указанные три состава глазурей дали на сыром утильном черепке блестящее покрытие без цека. Сравнительно высокое содержание оксида железа в составе № 610 хорошо гармонировало с оттенком черепка. Состав № 660 глухой, покрытие светло-зеленое.

Для снижения содержания В₂О₃ к глазури № 47 на 100 г шихты прибавлены 100 г силиката циркония и для окраски 10 г диоксида марганца или 20 г оксида железа. Содержание В₂О₃ в этом случае падает до 17%. Таким образом, эти опыты оказались перспективными и указали путь дальнейшим разработкам. Однако работы приостановились на какое-то время из-за отсутствия октабората технического производства.

Решающий шаг при производстве нефритованных высокоборных глазурей низкотемпературного обжига был сделан после разработки нами способа синтеза боратов щелочноземельных металлов по методу перехода. Установлено, что в растворах боратов калия диборат кальция в короткий промежуток времени превращается в октаборат по схеме:



Этот процесс детально изучен, установлены оптимальные условия его быстрого завершения [9, 10]. Разработанный метод применяется при изготовлении нефритованных глазурей низкотемпературного обжига одновременно с помолем шихты. Молекулярный состав некоторых нефритованных глазурей см. в табл. 2.

Для получения глазурной суспензии в шаровую мельницу помещают рассчитанные количества гидроксида калия, борной кислоты, технического дибората кальция и воды и производят помол в течение 1-го часа. Потом добавляют остальные составные части и продолжают помол еще 4—5 часов до остатка на сите № 0056 не более 0,1%. После этого глазурь готова к употреблению.

Глазурные покрытия исследовались в падающем интервале температур в трубчатой лабораторной печи сопротивления типа СУОЛ-0,4.4/12-М2-У4.2. После 30 мин выдержки при максималь-

Составы нефритованных борсодержащих глазурей в молях

Содержание оксидов	Обозначение глазури				
	Н-1	Н-2	Н-3	Н-4	Н-6
Na ₂ O	0,01		0,03		
K ₂ O	0,33	0,45	0,39	0,06	0,40
CaO	0,55	0,25	0,58	0,62	0,27
ZnO	0,09	0,30		0,22	0,28
CuO					0,05
La ₂ O ₃				0,10	
Al ₂ O ₃	0,25	0,17	0,19	0,12	0,15
Fe ₂ O ₃	0,06		0,05		
TiO ₂		0,10			0,09
SiO ₂	1,46	1,62	1,12	2,29	1,72
B ₂ O ₃	1,05	1,25	1,39	1,15	1,21

ной температуре (1040—1060°) печь охлаждают и на образцах визуально определяют температурные зоны спекания, появления блеска, начала и конца обжига и оптимальную температуру обжига. Получены глухие белые и окрашенные блестящие глазурные покрытия. Разработанные составы нефритованных глазурей хорошо окрашиваются оксидами металлов и солями.

Глазурный покров после обжига на изделиях кроющийся, равномерный без потеков и блестящий.

Термическая устойчивость определяется методом Харкорта количеством выдержанных теплосмен. Химическая стойкость определяется по отношению к воде, 3% уксусной кислоте, 0,2 М HCl и 0,1 М раствору карбоната натрия. Все исследованные составы показали хорошую термическую и химическую стойкость.

Предложенный нами способ изготовления нефритованных глазурей и несколько составов защищены авторскими свидетельствами [11—16].

Исследованные глазури испытывались на производственном объединении «Латвияс керамика». Там же состоялась подготовка отдельных видов сырья, изготовление глазурной суспензии и глазурование. Глазурью покрывались изделия хозяйственно-бытового назначения, полученные полуавтоматическим путем. Обжиг проводился в туннельной печи с электронагревом. Разработанные составы успешно прошли испытание. Было выпущено несколько опытных партий изделий.

Разработанные глазури принципиально отличаются от применяемых до сих пор глазурей. Во-первых, по технологии изготовления: все исследованные составы сырые, не требующие предварительного фриттования. Во-вторых, в составы вводятся

исключительно нетоксичные компоненты, следовательно эти глазури пригодны для оформления керамических изделий художественного и хозяйственно-бытового назначения.

Предлагаемые нами составы глазурей просты в изготовлении. При их употреблении экономится электроэнергия и рабочая сила за счет фриттования и измельчения фритты.

В конечном итоге исследованные нефриттованные борсодержащие глазури превосходят употребляемые. Предлагаемый способ изготовления глазурей является прогрессивным для керамической промышленности. Представленные материалы полностью еще не исчерпывают все возможности по изготовлению нефриттованных глазурей с высоким содержанием бора.

ВЫВОДЫ

Исследованиями установлено, что качественные глазурные покрытия с температурой обжига ниже 1000° можно получить только с высоким содержанием B_2O_3 — 20% и выше.

Разработка новых приемов синтеза в химии боратов позволяет применить новые материалы для получения качественных глазурных покрытий.

С использованием технического дибората кальция разработан метод для получения малорастворимого октабората калия и кальция, который является основным плавнем в исследуемых нами легкоплавких глазурах.

Представлены примеры разработанных нефриттованных борсодержащих глазурей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эйдук Ю. Я., Годе Г. К.* Бессвинцовые и безборные гончарные глазури. — Изв. АН ЛатвССР, 1950, № 12, с. 163—170.
2. *Рабинович С. А.* Испытание вязкости глазури. — Стекольная и керамическая промышленность, 1947, № 8, с. 12—13.
3. *Налбандян А. А.* Бессвинцово-безоловянные глухие глазури для облицовочных плиток, изразцов и майолики. — Стекло и керамика, 1951, № 1, с. 19—20.
4. *Корень Л. И.* Глазури на основе боросиликатных руд. — Стекло и керамика, 1961, № 8, с. 35—36.
5. *Берлин Л. Е.* Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. — М.—Л.: Госхимиздат, 1950. — 111 с.
6. *Годе Г. К., Плышевский Ю. С., Ткачев К. В.* О перспективности расширенного применения технического дибората кальция в силикатной промышленности. — В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1977, вып. 3, с. 156—163.
7. *Годе Г. К.* Октаборат калия и кальция. — Изв. АН ЛатвССР, 1952, № 1, с. 89—97.
8. *Годе Г. К.* Синтетические бораты кальция. — В кн.: Высокотемпературные неорганические соединения. Киев: Наукова думка, 1965, с. 339—358.

9. *Годе Г. К.* Синтез октабората калия и кальция из технического дибората кальция, проводимый в шаровой мельнице. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1974, № 1, с. 121.
10. *Годе Г. К., Штейнер К. Н.* и др. Определение условий синтеза октабората калия и кальция при помощи вычислительной техники. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 1, с. 47—51.
11. А. с. 614047 (СССР). Глазурь / *Г. К. Годе, Л. А. Клявина* и др. — Оpubл. в Б. И., 1978, № 25.
12. А. с. 670547 (СССР). Нефритованная глазурь / *Г. К. Годе, Л. А. Клявина* и др. — Оpubл. в Б. И., 1979, № 24.
13. А. с. 709572 (СССР). Способ получения глазурей / *Г. К. Годе, Л. А. Клявина* и др. — Оpubл. в Б. И., 1980, № 2.
14. А. с. 771032 (СССР). Нефритованная глазурь / *Г. К. Годе, Л. А. Клявина* и др. — Оpubл. в Б. И., 1980, № 38.
15. А. с. 783254 (СССР). Нефритованная глазурь / *Г. К. Годе, Л. А. Клявина* и др. — Оpubл. в Б. И., 1980, № 44.
16. А. с. 889636 (СССР). Нефритованная глазурь / *Г. К. Годе, Л. А. Клявина, И. М. Карлсон.* — Оpubл. в Б. И., 1981, № 46.

L. Kļaviņa

BORON-CONTAINING LEAD-FREE GLAZES FOR CERAMIC ITEMS

Summary

For a long time readily melting glazes were produced as frits, harmful lead compounds being the main flux. Boron compounds were found to be good substitutes for lead in this field. First boric acid and borax were used. Later on natural insoluble borates were employed making it possible to obtain non-fritted glazes. Despite their advantages, natural borates did not find a wide application in the manufacture of ceramic glazes due to the fact that they are not sufficiently good fluxes, their chemical composition is changeable, and they contain admixtures of clay, gypsum and carbonates.

Among synthetic borates the potassium and calcium octaborate $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$, synthesized in our laboratory, is the most suitable in glaze manufacture. This compound is easily obtained from technical calcium diborate $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$, boric acid and potassium hydroxide. This octaborate is slightly soluble, stable in the air, its melting temperature is 720°C. Its potassium content and the suitable $CaO-B_2O_3$ ratio makes this octaborate a good raw material for ceramic industry. A method for simultaneous formation of this compound and non-fritted glazes has been developed. Chemically and thermally stable white and coloured glazes have been obtained. These non-fritted compositions are used to cover household items and objects of art. This is a progressive, labour and time saving method which excludes some steps in the production of glazes.

УДК 666.293.522.53

И. В. Пищ

ПРИМЕНЕНИЕ БОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КРАСОК

Белорусский технологический институт

Керамические пигменты — это жаропрочные окрашенные соединения оксидов переходных металлов с силикатами, алюминатами, боратами, полученные при нагревании. Пигменты синтезируются на основе твердофазных реакций, протекающих при высокой температуре. Основу пигментов составляют искусственно полученные окрашенные минералы природного или синтетического характера.

С. Г. Туманов и его последователи [1] для получения керамических пигментов использовали такие минералы, кристаллические решетки которых отличаются высокой химической и термической устойчивостью, имеют высокий показатель преломления. Температура плавления их составляет 1300—1800°С, а показатель преломления находится в пределах 1,7—2,2.

При внедрении ионов переходных металлов в решетки таких минералов, как шпинель, корунд, бадделит, гранат, форстерит, сфен, силлиманит, диопсид, анофрит и другие, они приобретают характерную окраску. Внедрение ионов переходных металлов происходит благодаря твердофазным реакциям, протекающим при высоких температурах. Снизить температуру синтеза можно путем применения различных минерализаторов, в том числе и борных соединений. Минерализаторы должны быть химически инертными по отношению к реакционной смеси, т. е. в условиях синтеза практически не вступать во взаимодействие с исходными, промежуточными и конечными продуктами реакции. Вместе с тем они должны оказывать влияние на образование центров кристаллизации, на скорость кристаллизации, на диффузию в процессе спекания. В настоящее время установлено [2—4], что

достаточным для существенной интенсификации многих реакций в кристаллической смеси может быть содержание в ней 1—3% добавки минерализатора. Иногда введение минерализатора в реакционную смесь не вызывает плавления, но приводит к изменению состава твердых растворов с существенным разрыхлением кристаллической решетки. Последнее явление зависит от соотношения ионных радиусов, а также величин зарядов ионов системы и добавки, т. е. минерализатора. Это отношение по А. Е. Ферсману [5] должно быть больше 1, а разница радиусов не превышать 25%.

В качестве минерализирующих добавок при синтезе пигментов чаще всего используется бура, борная кислота, соли щелочных металлов. Известно [6—7], что борная кислота при нагревании до 100°С теряет воду и переходит в метаборную кислоту HBO_2 . При дальнейшем нагревании образуется стеклообразный B_2O_3 , кристаллическая форма которого плавится при 450°С и кипит при 2250°С. Длина связи $O=B-O$ — одинарной 1,36 Å, а энергия $B-O$ — 123 ккал/моль. Соответственно двойной связи $B=O$ энергия равна 207 ккал/моль. Все оксиды, за исключением BeO , Al_2O_3 , SnO_2 и TiO_2 , хорошо растворяются в расплавленном B_2O_3 . Указанные оксиды имеют некоторую ограниченную растворимость. Способностью растворять оксиды обладает и бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, которая плавится при 878°С, переходя в стекловидную фазу. Используемые в качестве минерализаторов карбонаты щелочных металлов имеют следующие температуры плавления: K_2CO_3 — 894; Na_2CO_3 — 850; Li_2CO_3 — 618°С. Введение минерализаторов может привести к разрыхлению кристаллической решетки, прочность которой зависит от величин сил взаимодействия образующих ее атомов или ионов [2]. При нагревании происходит нарушение равенства сил притяжения или отталкивания, уменьшается устойчивость кристаллической решетки. Прочность кристаллической решетки определяется энергией, которая, в свою очередь, зависит от энергии валентных электронов, находящихся в поле ионов [8]. От значения энергии решетки зависит и температура плавления вещества. Последняя может быть снижена за счет введения B_2O_3 . Кислородсодержащие кремнеземистые соединения, например SiO_2 , имеет высокую температуру плавления. Это обусловлено как длиной связи

$Si-O$ (1,64 Å), так и энергией связи, равной 108 ккал/моль.

Обладая более прочной связью 123 ккал/моль, $B-O$ способен

разрывать мостиковую кислородную связь $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{O}-\overset{|}{\text{Si}}-$ и тем

самым снижать температуру спекания. Что же касается минерализующего действия V_2O_5 на другие кристаллические решетки, то также отмечено его положительное влияние на снижение температуры спекания. Причина подобного явления, на наш взгляд, заключается в том, что V^{+3} имеет большой заряд и малый ионный радиус (0,20 Å). В связи с этим у бора сильнее выражена способность к поляризации по сравнению с одновалентными ионами щелочных металлов. Поэтому V^{+3} в большей степени увеличивает потенциальную энергию решетки и уменьшает ее устойчивость. Несмотря на большую прочность связи, например $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, и высокую энергию кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ионы V^{+3} способны привести ее в активное состояние при высоких температурах и тем самым способствовать образованию твердого раствора $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ при взаимодействии Al_2O_3 и Cr_2O_3 [9]. О прочности кристаллической решетки свидетельствует устойчивость цвета при высокой температуре, например, при использовании $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ в качестве подглазурной краски. Отмечается положительное влияние V_2O_5 на хромофорные свойства пигментов [9]. Как известно [10], основными хромофорами являются ионы переходных металлов Co^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , V^{+3} и других. Они имеют неполную завершенную электронную оболочку и обладают поляризационной способностью. Окрашенность их будет изменяться в зависимости от поляризуемости аниона, в частности кислорода, входящего в комплексы ионов переходных металлов $[\text{CoO}_4]$; $[\text{CoO}_6]$; $[\text{NiO}_4]$; $[\text{NiO}_6]$; $[\text{CrO}_4]$ и других. Катионы комплексов вследствие поляризационной способности поляризуют анион, сдвигая спектр поглощения в видимую область. В присутствии V^{+3} усиливается поляризуемость аниона в комплексе, тем самым происходит усиление полосы поглощения в видимой области спектра.

Таким образом, борные соединения, с одной стороны, переводят кристаллические решетки в активное реакционное состояние, не разрушая их, а с другой стороны — усиливают хромофорные свойства пигментов. Щелочные оксиды же действуют как плавни, разрушая кристаллические решетки, увеличивают количество стекловидной фазы и снижают яркость пигментов.

Положительное влияние оказывает V_2O_5 на интенсивность окраски. Исследуя влияние температуры и продолжительности обжига на изменение цвета голубых магниезиальных и цинковых пигментов шпиндельного типа, С. Г. Туманов [11] установил, что

процентное содержание синего цвета возрастает с увеличением температуры. Причем для пигментов магниезиального ряда это увеличение мало, а в цинковом — оно значительное. Аналогичное увеличение синего цвета наблюдается при введении V_2O_5 . Розовые хромовые пигменты ряда $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ получают при вхождении ионов Cr^{+3} в кристаллическую решетку корунда. Добавка V_2O_5 способствует увеличению показателя преломления синтезируемых пигментов корундового типа и повышению интенсивности его окраски. Возрастает процентное содержание в пигментах красного цвета. Пигменты более устойчивы при использовании их в качестве подглазурной краски [11].

Синтезируя пинковые пигменты, Э. А. Филиппова [12] в качестве минерализатора использовала H_3BO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. С увеличением количества борных соединений улучшается спекаемость пигмента, изменяется чистота его цвета. Бура придает пигменту грязный оттенок, так как входящий в состав буры Na^+ отрицательно влияет на хромофорные свойства.

Черепанина Л. И., Пырков В. П. [13] изучали влияние V_2O_5 (H_3BO_3) на окраску пигментов кордиеритового типа. Они установили, что более темные кобальтсодержащие корундовые пигменты получают без H_3BO_3 . В присутствии борной кислоты количество кордиерита в твердой фазе возрастает с 9 до 28%.

Нами исследовалось влияние V_2O_5 на процесс спекания диопсид и форстеритсодержащих пигментов [14—15]. Тонкоизмельченные порошки оксидов и солей, соответствующих массовым формулам диопсида ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) и форстерита ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) обжигались при температуре 1200°C . Количество минерализатора составило 1—3% от общего веса шихты. Судя по полученным спекам, наиболее полное спекание происходит в присутствии H_3BO_3 (3%). Для понижения температуры синтеза сфеновых пигментов вводились такие минерализаторы, как H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaF , количество которых составляло 2—8% от общего веса шихты. Максимальная температура обжига 1100°C и выдержка 2 часа. Полученные спеки подвергались рентгенофазовому анализу и рассматривались в поле поляризационного микроскопа. В результате исследования установлено, что наиболее полно каталитически действует бура и борная кислота в количестве 6%. На рис. 1 приведены рентгенограммы продуктов твердофазных реакций (1100°C) в системе $\text{CaO—TiO}_2\text{—SiO}_2$. В присутствии $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и H_3BO_3 (рентгенограмма 3, 4) образуется сфен (CaTiSiO_5). Для него характерны рефлексы 1,5; 1,65; 1,73; 1,81; 2,07; 2,61; 2,99 Å. При синтезе сфена происходит в начале образование перовскита CaTiO_3 , а затем самого сфена.



Рис. 1. Рентгенограммы продуктов твердофазовых реакций системы $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ с различными минерализаторами.
 1 — без минерализатора;
 2 — NaF , 3 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 4 — H_3BO_3 .

Нами проводился синтез анортитсодержащих пигментов. Известно [16], что минерал анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) плавится конгруэнтно при температуре 1553°C . Анортит может быть получен из расплава при кристаллизации или при реакциях в твердом состоянии. С целью снижения температуры синтеза исследу-

довалось влияние таких минерализаторов, как NaCl, NaF, Na₂CO₃, H₃BO₃. Тонкоизмельченные смеси оксидов кальция, алюминия, кремнезема в присутствии минерализаторов обжигались при температуре 1000, 1100, 1200°С с выдержкой в течение 1 часа. Только при температуре 1200°С получились плотные эпеки при добавке 1,5% Na₂CO₃, 2,0% NaF и 3% H₃BO₃. При помощи РФА изучался фазовый состав синтезируемых соединений. Судя по величинам рефлексов (рис. 2), наиболее полно про-

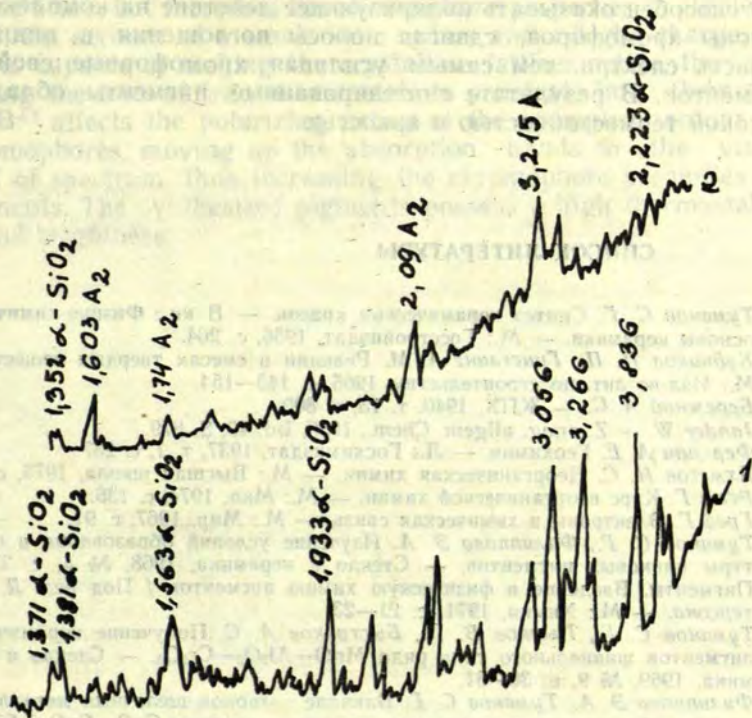


Рис. 2. Рентгенограммы твердофазовых реакций системы CaO—SiO₂—Al₂O₃.

1 — NaF;
2 — H₃BO₃.

исходит образование анортита при использовании минерализатора H₃BO₃ (рентгенограмма 2). При использовании других минерализаторов количество кристаллической фазы анортита незначительно. Зато отмечены рефлексы, характерные для геленита, волостонита, силлимонита и других.

ВЫВОДЫ

1. На основе кристаллических решеток шпинели, корунда, кордиерита, форстерита, диопсида, анортита можно синтезировать керамические пигменты, используя в качестве минерализатора H_2VO_3 . При этом борная кислота может быть использована не только для снижения температуры синтеза, но и для усиления хромофорных свойств пигментов.

2. Благодаря малому ионному радиусу и высокому заряду бор способен оказывать поляризующее действие на комплексные анионы хромофоров, сдвигая полосы поглощения в видимую область спектра, тем самым усиливая хромофорные свойства пигментов. В результате синтезированные пигменты обладают высокой термостойкостью и яркостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманов С. Г. Синтез керамических красок. — В кн.: Физико-химические основы керамики. — М.: Госстройиздат, 1956, с. 264.
2. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. — М.: Изд-во лит. по строительству, 1965, с. 143—154.
3. Бережной А. С. — ЖПХ, 1940, т. 13, с. 800.
4. Jander W. — Z. anorg. allgem. Chem., 1936, Bd. 49, S. 879.
5. Ферсман А. Е. Геохимия. — Л.: Госхимиздат, 1937, т. 1, с. 237.
6. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1975, с. 548.
7. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: Мир, 1974, с. 136.
8. Грей Г. Электроны и химическая связь. — М.: Мир, 1967, с. 91.
9. Туманов С. Г., Филиппова Э. А. Изучение условий образования и структуры люминесцентных пигментов. — Стекло и керамика, 1968, № 4, с. 37—39.
10. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов / Под ред. Д. Петтерсона. — М.: Химия, 1971, с. 21—23.
11. Туманов С. Г., Пырьков В. П., Быстриков А. С. Получение керамических пигментов шпинельного типа ряда $MnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$. — Стекло и керамика, 1969, № 9, с. 30—31.
12. Филиппова Э. А., Туманов С. Г. Влияние катионов щелочных металлов на процесс образования керамических пигментов системы $CaO-SnO_2-SiO_2$. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1970, т. 6, № 4, с. 814—817.
13. Черепанина Л. И., Пырьков В. П., Вихир Л. А. и др. Синтез и исследование керамических пигментов системы $MgO-NiO-Al_2O_3-SiO_2$. — Стекло и керамика, 1979, № 10, с. 20—22.
14. Пищ И. В. Синтез диопсидсодержащих пигментов. — Стекло и керамика, 1981, № 3, с. 22.
15. Пищ И. В., Рагунович Г. П. Синтез форстеритсодержащих пигментов. — Стекло и керамика, 1980, № 6, с. 22—23.
16. Эйтель В. Физическая химия силикатов. — М.: Иностранная литература, 1962, с. 112—115.

USE OF BORON COMPOUNDS IN THE PRODUCTION OF CERAMIC PIGMENTS

Summary

1. Ceramic pigments can be synthesized on the basis of crystalline lattices of spinel, corundum, cordierite, forsterite, diopside and anorthite, using H_3BO_3 as mineralizer. Boric acid H_3BO_3 , as compared with other mineralizers, not only decreases the synthesis temperature, but increases the chromophore properties of pigments.

2. On account of a small ionic radius and a high charge, boron is capable of making the crystalline lattices active, thus promoting the ions of transition metals to penetrate into them. The ion B^{+3} affects the polarizing action of the complex anions of chromophores, moving up the absorption bands to the visible field of spectrum, thus increasing the chromophore properties of pigments. The synthesized pigments possess a high thermostability and brightness.

УДК 666.112.92:666.295

Г. П. Седмале, Л. Ф. Линдинь, У. Я. Седмалис,
А. Э. Фомина

СТЕКЛА И ГЛАЗУРИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3$ С НЕБОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ P_2O_5

Рижский политехнический институт

Стекла системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3$ при содержании $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 20$ мол. % являются перспективными для получения на их основе глазурей, отличающихся атмосферно- и термостойкостью [1, 2]. Кроме того, эти стекла представляют интерес для полупроводниковой техники.

Данные об исследовании стекол системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ и глазурей на их основе в литературе отсутствуют. Имеются некоторые сведения о свойствах стекол и стеклообразующих расплавов системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$ [3]. В двухкомпонентной системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3$ при кристаллизации из расплава образуются кристаллические соединения CuV_2O_4 и CuV_4O_7 , однако более изученной фазой является только метабора́т меди CuV_2O_4 [4—6].

Двухкомпонентная система $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O})-\text{P}_2\text{O}_5$ исследована в [7—14]. В работе [7] приводятся рентгенографические данные следующих кристаллических соединений $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ и CuPO_3 , указывается также на поведение этих соединений при термической обработке. Кристаллическая структура изучена для $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [10—12], $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$ [9] и $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [13, 14].

В данной работе представлены исследования стеклообразования, кристаллизационной способности и свойств стекол системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3-(\text{O}-2\text{O})\text{P}_2\text{O}_5$ и приведены результаты по разработке на основе стекол этой системы глазурей для керамических изделий из четвертичных глин.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Составы в исследуемой системе выбраны через 5 мол. %, шихта, согласно расчету, составлена из химических реактивов: для введения CuO использована CuO , для V_2O_5 — H_3VO_4 , для P_2O_5 — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Стекла (навеска шихты 100 г) синтезировались в корундовых тиглях в высокотемпературной печи с силовыми нагревателями при температуре 1350° без выдержки с последующим быстрым охлаждением стеклообразующего расплава путем выливания на холодную металлическую плиту. Синтезированные составы на основе визуальной (или при помощи микроскопа с увеличением 5—10 раз) оценки разделены на три класса: I — стекла, II — составы с кристаллическими включениями или ликвацией, III — составы, закристаллизовавшиеся по всему объему.

Определение химической устойчивости (относительно нейтральной среды), коэффициента линейного термического расширения в интервале 20 — 300°C (КЛТР) и температуры стеклования T_g произведено по традиционной методике [15]. Кристаллизационная способность стекол определена при 500 , 700 и 900°C с выдержкой 8 часов. Для рентгенофазового анализа и кристаллических образований в стеклах использован дифрактометр ДРОН-2.

Глазури получены путем помола исходных стекол без мельничных добавок до размеров частиц 60 мкм мокрым способом, нанесением суспензии на керамические изделия и последующей термической обработкой. Характерные температуры наплавления глазурей определены по методу [16].

Термостойкость глазурей определялась методом нагревания и охлаждения глазурированного образца начиная со 100°C через каждые 10° и выражалась температурой, при которой в глазурном покрытии появлялись какие-либо изменения (трещины, сколы и др.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В системе CuO — V_2O_5 введением P_2O_5 до 10 мол. % стекла образуются в относительно узкой области (рис. 1а, область I). При введении P_2O_5 до 20 мол. % образуются стекла с кристаллическими или ликвационными включениями (рис. 1а, области II и III). Следует отметить, что в системе CuO — V_2O_5 — P_2O_5 имеется вторая обширная область стекол с высоким содержанием P_2O_5 , примыкающая к линии CuO — P_2O_5 [17]. Однако для получения глазурей эти стекла не представляют интереса, так как яв-

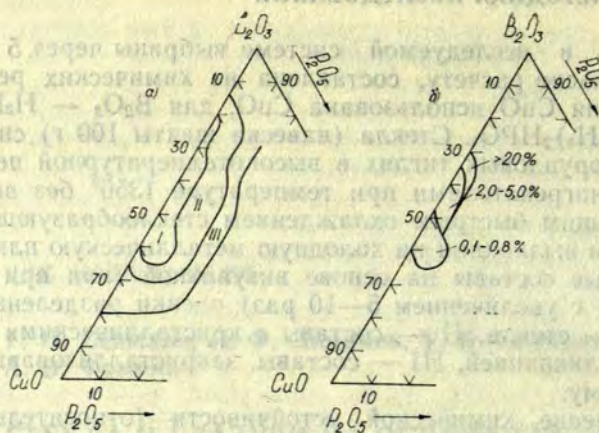


Рис. 1. Стеклообразование (а) и химическая устойчивость стекол в системе $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{O}-2\text{O})\text{P}_2\text{O}_5$: I — стекла, II — составы с кристаллическими включениями или ликвацией, III — составы, закристаллизовавшиеся по всему объему.

ляются химически неустойчивыми и обладают низкой адгезией к керамике.

Характерной особенностью составов системы $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{O}-2\text{O})\text{P}_2\text{O}_5$ является выраженная тенденция к взаимодействию с Al_2O_3 и склонность к изменению степени окисления меди. При указанных временно-температурных условиях получения стеклообразующего расплава, особенно в области составов с молярным соотношением $\text{CuO}/\text{B}_2\text{O}_3 \geq 1$, происходит значительное обогащение расплава Al_2O_3 , в значительной степени влияющее на структуру и свойства этих стекол. Например, для исходного состава (масс. %): 55,59CuO·35,40B₂O₃·9,01P₂O₅ (I) химическим анализом установлены следующие изменения, показанные в таблице 1.

Таблица 1

Данные химического анализа состава 1

CuO		B ₂ O ₃		P ₂ O ₅		Al ₂ O ₃	
введено	по анализу		введено	по анализу	введено	по анализу	по анализу
	Cu ₂ O	CuO					
55,59	4,00	42,55	35,40	30,80	9,01	9,50	15,63

Как показывают результаты исследования химической устойчивости стекол (рис. 16), она меняется в широких пределах в зависимости от соотношений $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_5$. Кроме того, положительное влияние на химическую устойчивость стекол оказывают Al_2O_3 . По-видимому, Al_2O_3 способствует образованию в стеклах структурных мотивов типа шпинели CuAl_2O_4 или ортофосфата алюминия — AlPO_4 (см. табл. 3). Наличием этих структурных мотивов, а также структурных мотивов боратов меди в стеклах и объясняется весьма низкий КЛТР этих стекол (см. табл. 2).

Таблица 2

КЛТР и T_g стекол системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-(\text{O}-2\text{O})\text{P}_2\text{O}_5$

Состав, мол. %	КЛТР, 10^{-6} , град $^{-1}$	T_g , °C
50CuO·50V ₂ O ₅	45,5	580
40CuO·60V ₂ O ₅	38,4	425
30CuO·70V ₂ O ₅	38,5	435
65CuO·30V ₂ O ₅ ·5P ₂ O ₅	53,7	595
45CuO·50V ₂ O ₅ ·5P ₂ O ₅	40,2	520
40CuO·50V ₂ O ₅ ·10P ₂ O ₅	39,4	512

Как показывают результаты исследований, стекла системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$ имеют выраженную способность к кристаллизации. При термообработке стекол и составов вне интервала стеклообразования в них происходит образование кристаллических фаз, указанных в таблице 3.

Таблица 3

Образовавшиеся кристаллические фазы в двухкомпонентной системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$

Расч. исходный состав, мол. %		Характеристика состава после синтеза	Кристаллические образования при температурах, °C		
CuO	V ₂ O ₅		500	700	900
95	5	Объемн. крист.	Cu ₂ O, CuO		
90	10		Cu ₂ O, CuO		
85	15		Cu ₂ O, CuO		
80	20		Cu ₂ O, CuO, Cu ₃ V ₂ O ₆ , Cu ₂ V ₂ O ₅		
75	25		Cu ₂ O, CuO, Cu ₃ V ₂ O ₆		
70	30		Cu ₂ O, CuO, Cu ₂ O, CuO, Cu ₃ V ₂ O ₆		

Расч. исходный состав, мол. %		Характеристика состава после синтеза	Кристаллические образования при температурах, °С		
CuO	B ₂ O ₃		500	700	900
65	35	Стекло	—	Cu ₂ O, CuO, CuB ₂ O ₄ , Cu ₂ B ₂ O ₅ Cu ₃ B ₂ O ₆ , CuAl ₂ O ₄	
60	40	”	—	Cu ₂ O, CuO, Cu ₂ B ₂ O ₅ CuB ₂ O ₄ , CuAl ₂ O ₄	
55	45	”	—	Cu ₂ O, CuO, CuB ₂ O ₄ , Cu ₂ B ₂ O ₅	
50	50	”	—	Cu ₂ O, CuO, CuB ₂ O ₄ , Cu ₂ O, CuB ₂ O ₄	
40	60	”	—	Cu ₂ O, CuO CuB ₂ O ₄ , CuB ₄ O ₇ , CuB ₄ O ₇	Cu ₂ O, CuB ₂ O ₄ CuB ₂ O ₄ , CuB ₄ O ₇
35	65	”		CuB ₂ O ₄ , CuB ₄ O ₇	
30	70	”		CuB ₂ O ₄ , CuB ₄ O ₇	
25	75	”		CuB ₂ O ₄ , CuB ₄ O ₇	
20	80	”		CuB ₂ O ₄ , CuB ₄ O ₇	
15	85	”		CuB ₂ O ₄	
10	90	Стекло с ликвацией		B ₂ O ₃	
5	95	”		B ₂ O ₃	

Таблица 4

Образовавшиеся кристаллические фазы в системе
CuO—B₂O₃—(O—2O)P₂O₅

Расчетный исходный состав			Характеристика состава после синтеза	Кристаллические образования при 900° С
CuO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅		
65	30	5	Стекло	CuO, Cu ₂ O, CuB ₂ O ₄ , Cu ₂ B ₂ O ₅ , AlPO ₄ , CuAl ₂ O ₄
55	40	5	”	CuO, Cu ₂ O, CuB ₂ O ₄ , CuB ₂ O ₅ , AlPO ₄
50	45	5	”	CuO, Cu ₂ O, CuB ₂ O ₄ , CuB ₂ O ₅ , AlPO ₄
45	50	5	”	CuO, CuB ₂ O ₄ , Cu ₂ B ₂ O ₅ , AlPO ₄
40	55	5	”	CuO, CuB ₂ O ₄ , AlPO ₄
35	60	5	”	CuB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ , AlPO ₄
30	65	5	”	CuB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ , AlPO ₄
25	70	5	”	CuB ₂ O ₄ , CuB ₄ O ₇ , B ₂ O ₃ , AlPO ₄
20	75	5	”	CuB ₂ O ₄ , CuB ₄ O ₇ , B ₂ O ₃ , AlPO ₄
60	30	10	”	CuO, Cu ₂ O, CuB ₂ O ₄ , Cu ₃ B ₂ O ₆ , CuP ₂ O ₇ , AlPO ₄ , CuAl ₂ O ₄
50	40	10	Стекло с ликвацией	CuO, Cu ₂ O, CuB ₂ O ₄ , CuB ₂ O ₅ , AlPO ₄
40	50	10	”	CuO, Cu ₂ O, CuB ₂ O ₄ , AlPO ₄
35	55	10	Стекло с крист. включениями	CuO, CuB ₂ O ₄ , AlPO ₄
30	60	10	”	CuO, CuB ₂ O ₄ , AlPO ₄
25	65	10	”	CuB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ , AlPO ₄

Как видно из приведенных данных, в системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$ при температурах выше температуры стеклования происходит образование главным образом орто-, пиро-, мета- и тетраборатов меди, а при содержании CuO и V_2O_5 сверх стехиометрических соотношений наблюдается появление интенсивных дифракционных максимумов CuO , Cu_2O , V_2O_5 . Наличие фазы V_2O_5 , обуславливающей образование в области с содержанием V_2O_5 70 мол. % плоской неустойчивой структуры из групп (VO_3) , очевидно, является причиной низкой химической устойчивости стекол этой области, а присутствие иона меди в степени окисления 1 и 2, вероятно, является предусловием образования покрытий с металлическим блеском поверхности, а в монолитном стекле — полупроводниковых свойств.

Введение P_2O_5 5 и 10 мол. % приводит к появлению новой кристаллической фазы $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и AlPO_4 , т. е. к образованию фосфатных структурных мотивов.

При выявлении возможности использования исследованных составов в качестве глазурей было установлено, что область составов с хорошей адгезией к керамике практически совпадает с областью образования стекол, из которых оптимальными являются составы вблизи составов с соотношением $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_5 \geq 1$. В процессе образования глазурей, так же, как в исходных стеклах, при термической обработке происходит образование кристаллических фаз, состав которых обусловлен в основном соотношением компонентов в исходном стекле, однако заметно возрастает интенсивность образования CuAl_2O_4 вследствие сильного взаимодействия глазури с черепком (рис. 2). Этот фактор является, видимо, положительным, ибо уже в трехкомпонентной системе, особенно при соотношении $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_5 \geq 1$ можно получить качественные термо- и атмосферостойкие глазури.

Впоследствии с целью согласования КЛТР глазури и черепка, снижения в некоторых составах зоны взаимодействия глазури и черепка на основе оптимальных стекол трехкомпонентной системы были синтезированы новые составы, модифицированные (мол. %) Al_2O_3 10—20 и SrO 10—20. Оптимальные для получения глазурей исходные стекла приведены в таблице 5, а характерные температуры наплавления глазурей представлены на рис. 3.

Оценивая влияние Al_2O_3 и SrO на стеклообразование, следует отметить, что введение Al_2O_3 вызывает увеличение этой области за счет сужения области ликвирующих стекол. Это обстоятельство дает возможность полагать, что Al^{3+} входит в структурную сетку этих стекол. Влияние SrO более сложное, однако можно отметить, что при введении 10 мол. % SrO область стеклообра-

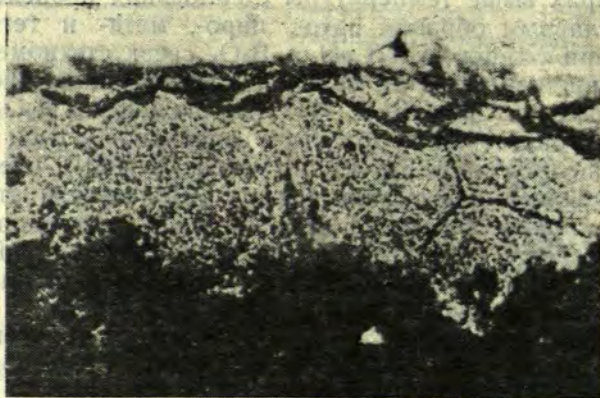


Рис. 2. Взаимодействие глазури $45\text{CuO} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ с черепком. Увеличение $120\times$.

зования увеличивается в сторону возрастания содержания P_2O_5 , а при введении 20 мол. % SrO увеличивается область образования ликвирующих стекол в сторону возрастания содержания P_2O_5 и B_2O_3 .

Введение SrO положительно влияет на образование стеклообразных глазурей (см. рис. 3) с широким интервалом наплавления, а Al_2O_3 — глазурей с матовой поверхностью.

Таблица 5

Состав и некоторые физико-химические свойства модифицированных стекол (с мол. соотн. $\text{CuO}/\text{B}_2\text{O}_3 \geq 1$)

Состав исходного стекла, мол. %	КЛТР $\cdot 10^7$, град $^{-1}$	$T_{\text{ст.}}$, °C	Хим. устойчивость, %
$45\text{CuO} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (I)	68,5	515	0,8
$45\text{CuO} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (II)	78,5	610	2,0
$37,5\text{CuO} \cdot 37,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (III)	71,5	595	1,5
$35\text{CuO} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$ (IV)	67,5	565	0,1
$40\text{CuO} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ (V)	64,3	575	0,05
$45\text{CuO} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SrO}$ (VI)	68,5	590	1,1
$45\text{CuO} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{SrO}$ (VII)	75,0	582	0,7
$37,5\text{CuO} \cdot 37,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{SrO}$ (VIII)	80,3	545	1,2
$35\text{CuO} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{SrO}$ (IX)	85,2	530	0,8
$40\text{CuO} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{SrO}$ (X)	87,5	520	0,6

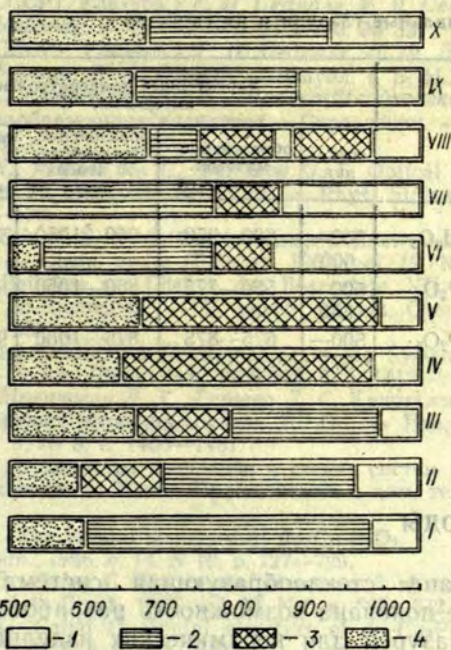


Рис. 3. Характерные температуры наплавления глазурей:

- 1 — температурный интервал стеклообразного покрытия,
- 2 — температурный интервал матового покрытия,
- 3 — температурный интервал поверхностной кристаллизации покрытия,
- 4 — температурный интервал спекшегося покрытия.

В зависимости от желаемого вида глазури (блестящего, стеклообразного или матового) для покрытия изделий художественной или строительной керамики могут быть рекомендованы составы I, VII, IX, отличающиеся, помимо внешнего вида, термостойкостью (табл. 6).

Оптимальные глазури и их свойства

Состав	Характерные температурные интервалы, °С				Тер- мо- стой- кость, °С	Атмо- феро- стой- кость, циклы
	спека- ния	образование матовой поверхности	образование стеклообраз- ной поверх- ности	оптим. т-ра об- жига		
45CuO·45V ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃ (I)	500— 600	600—950	950—1050	900— 950	200	10
45CuO·35V ₂ O ₃ ·10P ₂ O ₅ · ·10SrO (VII)	500— 550	550—775	860—1050	900— 1000	200	10
35CuO·35V ₂ O ₃ ·15P ₂ O ₅ · ·15SrO (IX)	500— 675	675—875	875—1050	900— 950	200	10

ВЫВОДЫ

1. Исследована стеклообразующая система CuO—V₂O₃—(O—2O)P₂O₅ и показана возможность разработки на ее основе нового типа глазури для керамических изделий из четвертичных глин.

2. Установлено, что при выбранных температурно-временных условиях синтеза исходных составов в системе образуется узкая область стекол, склонных к кристаллизации при термической обработке, характерной особенностью системы является обогащение Al₂O₃ в процессе синтеза и наличие иона меди в степени окисления 1 и 2.

3. Показано, что в зависимости от взаимных соотношений компонентов, в качестве главных кристаллических фаз в системе CuO—V₂O₃ выделяются CuO, Cu₂O, мета- или тетраборат меди, которые сохраняются и при введении P₂O₅ до 10 мол. %, а в качестве P₂O₅ содержащей фазы выделяется AlPO₄ (обусловленной приплавом Al₂O₃).

4. Установлено, что на основе стекол системы CuO—V₂O₃—(O—2O)P₂O₅, особенно в области с соотношением CuO/V₂O₃ ≥ 1 могут быть получены атмосферо- и термостойкие глазури для покрытия керамических изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 765224 (СССР). Глазурь / Г. П. Седмале, У. Я. Седмалис, Л. Ф. Линдинь, А. П. Пфафрде. — Оpubл. в Б. И., 1980, № 35.
2. А. с. 857035 (СССР). Глазурь / Г. П. Седмале, Л. Ф. Линдинь, У. Я. Седмалис, А. Э. Фомина, В. А. Освалд. — Оpubл. в Б. И., 1981, № 31.
3. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская П. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов : Справочник. — Л.: Наука, 1979, т. 3, ч. 2. — 484 с.
4. Nesterova N. N., Pisarev R. V., Andreeva G. T. Optical absorption of ferro-electrical copper an chromium boracites. — Phys. Status Solidi, 1974, vol. 65, N 1, p. 103—110.
5. Prasad Sarju, Trividi S. R. C. Conductometric determination of copper (II) as metaborats. — Chem. andic (Polska), 1967, vol. 12, N 4, p. 683—686.
6. Kibbel H. U., Beiträge zur Chemie der Boracetate. VII. Über Pentaacetatodiborate von 3d-Elementen. — Z. anorg. allgem. Chem., 1968, Bd. 359, N 5—6. S. 272—283.
7. Ball M. C. Phase-Equilibrium Relationships in the Systems $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{Cu}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. — J. Am. Chem. Soc., 1968, vol. 5, p. 1113.
8. Лавров А. В., Миначева Л. Х., Гузеева Л. С. Кристаллические ультрафосфаты двухвалентных металлов состава MP_2O_{11} . — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1973, т. 9, № 8, с. 1466—1467.
9. Кривовязов Е. П. Свойства расплавов и стекол систем из метафосфатов и влияние на них воды. — В кн.: Пробл. химии и хим. технолог. М.: Наука, 1977, с. 89—96.
10. Kukaszewicz K. The crystal structure of $\beta\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Sci. chim., 1966, c. 14, N 10, p. 727—729.
11. Robertson B. E., Calvo C. The crystal structure β phase transformation of $\beta\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — Acta Cryst., 1967, vol. 22, N 5, p. 665—672.
12. Robertson B. E., Calvo C. Crystal structure of $\beta\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — Can. J. Chem., 1968, vol. 46, N 4, p. 605—612.
13. Sholmaker G. L., Anderson I. B., Kostiner E. Copper (II) phosphate. — Acta Cryst., 1977, vol. 33, N 9, p. 2969—2972.
14. Brunel-Laüpt M., Güitel J. C. Structure cristalline de $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. — Acta Cryst., 1977, vol. 33, N 11, p. 3465—3468.
15. Павлушкин Н. М., Сентюрин Г. Г., Ходаковская Р. А. Практикум по технологии стекла и ситаллов. — М.: Изд. лит. по строительству, 1970. — 509 с.
16. Эйдук Ю. Я. Скоростные методы контроля качества глазури и глазурных покрытий. — Стекло и керамика, 1962, № 3, с. 32—36.
17. Седмале Г. П., Седмалис У. Я. Стекла на основе системы $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1980, с. 153—159.

G. Sedmale, L. Lindin, U. Sedmalis, A. Fomina
GLASSES AND GLAZES ON THE BASIS OF THE SYSTEM
 $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$ WITH SMALL AMOUNTS OF P_2O_5
 Summary

The system $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{O}-20)\text{P}_2\text{O}_5$ was investigated.

The glass formation region in this system is limited. Glasses have a tendency to crystallize. Cu , Cu_2O , CuB_2O_4 , CuB_4O_7 are the main crystalline phases.

It is possible to obtain a new type of glazes from dyes. These glazes have atmospheric and thermal durability.

УДК 666.968

Г. К. Года

БОРСОДЕРЖАЩИЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Изомолярный метод Жоба широко применяется для исследования взаимодействия двух веществ, растворенных в каком-либо растворителе. Для отдельных составов смеси измеряют какое-то свойство и по мере отступления от вычисленной величины по закону аддитивности судят о характере взаимодействия между компонентами. При отсутствии твердой фазы считают, что в данном случае возможно комплексообразование, а при наличии твердой фазы можно сделать вывод о химическом составе осадка. Измерению подвергаются различные свойства, очень часто определяют показатель преломления, а также вязкость, рН, электропроводность и др. Указанный метод нашел также применение при исследовании водных систем с боратами [1—3].

В данной работе используется метод изомолярных смесей, однако в значительно измененном виде. Надо отметить следующие отступления от обычного хода работы:

а) исследуют также влияние трех компонентов, поэтому изменения свойств изучают отдельным разрезам треугольной диаграммы;

б) реакции происходят в гетерогенных условиях в густых суспензиях, которые через некоторое время превращаются в твердые массы;

в) по прочности на изгиб затвердевшей массы судят о завершении химических процессов.

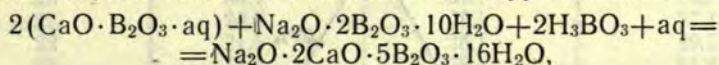
Кроме простых боратов кальция, существуют также сложные бораты, среди них стоит указать на встречающийся в природе минерал боронатрокальцит, или улексит $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и синтетическое соединение октаборат калия и кальция

$K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$, который в дальнейшем в данной работе назван октаборатом. Оба эти бората можно в настоящее время синтезировать несколькими способами. Самый простой способ, по нашему мнению, — это обменная реакция растворов хлорида кальция с растворами бората натрия или калия. Однако, несмотря на простоту этого метода, он имеет один недостаток, а именно неполное использование исходных веществ.

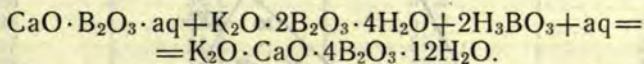
Более эффективной является реакция перехода, где при определенных условиях исходный твердый борат кальция под влиянием жидкой фазы превращается в другой борат кальция с желаемым химическим составом [4].

Обоими этими способами бораты, в том числе и сложные бораты кальция, выделяются в виде отдельных мелких кристаллов. Но если реакция перехода протекает при ограниченном количестве воды, то есть если смесь исходных веществ кашеобразна, то в результате отдельные свободные кристаллики не образуются, а затвердевает камнеподобная масса с определенной механической прочностью.

В данной работе изучаются реакции между диборатом кальция, с одной стороны, и бурой, тетраборатом калия или борной кислотой — с другой. Из таких веществ могут образоваться сложные бораты кальция в соответствии с уравнениями:



или



На треугольной диаграмме с вершинами для CaO , Na_2O (K_2O) и B_2O_3 , в мольных отношениях при этих исходных веществах можно исследовать часть треугольника (см. рис. 1). Составы смесей нами были вычислены через каждые 5%, всего 36 составов, кроме того, определены точки для боронатрокальцита № 37 и октабората калия и кальция № 38 (см. табл. 1).

Исходным веществом служил частично обезвоженный технический диборат кальция с формулой $CaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, который получается нагреванием дигидрата при 175° . Такой моногидрат имеет повышенную растворимость по сравнению с дигидратом. Буру и борную кислоту брали готовые, а тетраборат калия был синтезирован из гидроксида калия и борной кислоты. Эти составы показаны в доступной части треугольника (см. рис. 2).

Изготовление образцов проводилось следующим путем. Вычисленные количества борной кислоты и буры (или тетрабората калия) растворялись при нагревании в воде, затем раствор пе-

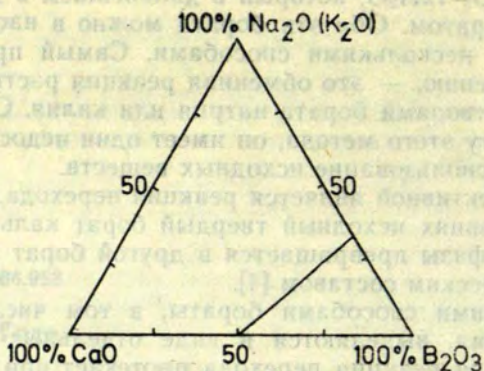


Рис. 1. Исследуемая часть системы — Na_2O — CaO — B_2O_3 , в мольных отношениях.

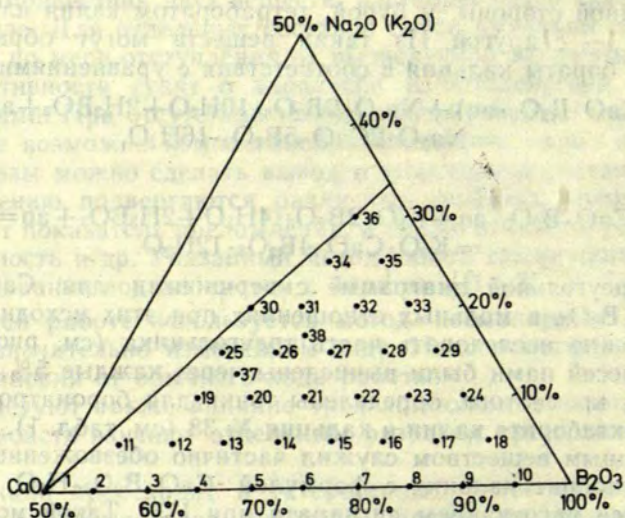


Рис. 2. Исследованные составы смесей для определения механической прочности — в мольных отношениях.

реливался в ступку, и при перемешивании добавляли диборат кальция. Потом всю массу перетирали в ступке до тех пор, пока она не начинала густеть, и ее сразу заливали в форму из орга-

Составы исходных смесей (в граммах)

№	Ca III	бура	H ₂ BO ₃
1	72,1	—	—
2	64,9	—	12,4
3	57,7	—	24,7
4	50,5	—	37,1
5	43,3	—	49,5
6	36,1	—	61,8
7	28,8	—	74,2
8	21,6	—	86,6
9	14,4	—	98,9
10	7,3	—	111,3
11	57,7	19,1	6,2
12	50,5	19,1	18,5
13	43,3	19,1	30,9
14	36,1	19,1	43,3
15	28,8	19,1	55,6
16	21,6	19,1	68,0
17	14,4	19,1	80,4
18	7,2	19,1	92,7
19	43,3	38,1	12,4
20	36,1	38,1	24,7
21	28,8	38,1	37,1
22	21,6	38,1	49,5
23	14,4	38,1	61,8
24	7,2	38,1	74,2
25	36,1	57,2	6,2
26	28,8	57,2	18,5
27	21,6	57,2	30,9
28	14,4	57,2	43,3
29	7,2	57,2	55,6
30	28,8	76,3	—
31	21,6	76,3	12,4
32	14,4	76,3	24,7
33	7,2	76,3	37,1
34	14,4	95,3	6,2
35	7,2	95,3	18,5
36	7,2	114,4	—
37	36,1	47,7	15,5
38	24,0	63,6	20,6

нического стекла. Образцы имели размеры 10×10×30 мм. Прочность на изгиб определялась прибором Михаэлиса. Для каждого определения прочности испытывали 5 образцов и вычисляли среднюю величину.

Скорость твердения. Для установления факторов, обуславливающих прочность борсодержащих самотвердеющих масс, необходимо определить, через какое время образцы приобретают

окончательную прочность. С этой целью были изготовлены образцы из трех различных составов и определена прочность на разрыв через 1, 2, 5, 16 и 26 часов. Было установлено, что только в одном случае окончательная прочность на изгиб достигалась через 5 часов, а у других двух составов окончательная механическая прочность достигается всего через 1 час. Этими опытами было доказано, что схватывание материала происходит за короткое время. Для дальнейших исследований, чтобы получить сравнимые данные, прочность для всех составов определялась прибором Михаэлиса через одни сутки.

Зависимость прочности от количества воды для затворения определялась следующим образом. В соответствии с составом № 37, в котором исходные вещества находятся в соотношениях, необходимых для образования боронатрокалацита, требуется для его получения 1 моль воды, что по количествам исходных веществ, указанных в табл. 1, составляет лишь 2,3 г воды. Однако в таком небольшом объеме воды невозможно растворить необходимые 15,5 г борной кислоты и 47,7 г буры. Поэтому пришлось прибавить во много раз больше воды для затворения. Образцы готовились при количествах воды, указанных в табл. 2. В табл. 2 помещены также соответствующие прочности на изгиб.

Таблица 2

Прочность состава № 37 в зависимости от количества воды для затворения

Вода, г	Прочность, кг/см ²
20	0
28	46
40	47
48	46
60	23
80	11
100	9
120	0

Из табл. 2 видно, что имеется широкий предел для максимальной прочности. При недостаточной добавке воды схватывание совсем не происходит, после высушивания образец рассыпается. При чрезмерном содержании воды смесь расплывается и не получается устойчивая масса. При испытаниях других составов, в которых также заменялась бура на тетраборат калия, повторялась та же самая зависимость. Из всех этих опытов удалось установить, что указанные в табл. 1 количества веществ надо растворить в 30—50 мл воды.

После того как нами были установлены сроки достижения образцов максимального сопротивления изгибу и стало известно количество воды, необходимое для изготовления смеси, можно исследовать процесс твердения по изомолярным составам, то есть по отдельным разрезам диаграммы. Разрез проходит через точки 19, 37, 26, 38, 32. На этом разрезе находятся состав боронатро-кальцита (№ 37) и состав октабората калия и кальция (№ 38). Были изготовлены две серии составов: один с бурой, другой — с эквивалентным ей количеством тетрабората калия. Результаты этих серий показаны в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 3

Прочность на изгиб (кг/см²) для составов, содержащих тетрабораты натрия или калия

№	Тетраборат	
	натрия	калия
19	9	24
37	47	24
26	30	27
38	16	40
32	15	12
25	33	0
20	18	5
31	6	14
27	0	5

Кроме указанных в табл. 3 составов, исследовались также другие составы по другим разрезам, однако положительные результаты не были получены: массы не твердели, после высыхания были рассыпчатыми.

К таким составам относятся смеси, не содержащие натрия оксида. Находятся они на диаграмме на ребре $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ треугольника. Хотя на этой линии помещается гексаборат кальция (состав № 6), никаких признаков твердения не было. Не твердели также составы на линии параллельно ребру треугольника $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ с содержанием 5% Na_2O . Не схватывались и составы с 5% CaO — на треугольнике они находятся параллельно ребру $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

Обсуждение результатов. Данные табл. 3, изображенные на рис. 3 и 4, позволяют сделать некоторые выводы.

В разрезе по составам 19, 37, 26, 38, 32 получаются различные результаты в зависимости от того, была взята в качестве тетрабората соль натрия или калия. В присутствии буры макси-

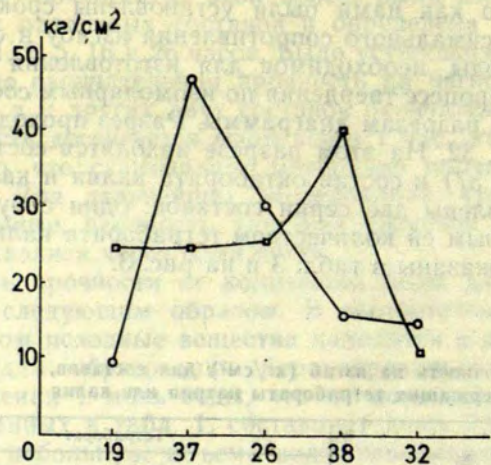


Рис. 3. Прочность на изгиб составов с:
○ бурий, □ тетраборатом калия.

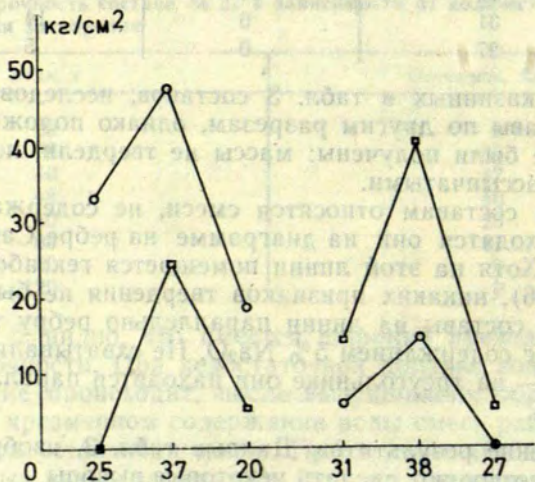


Рис. 4. Прочность на изгиб составов с:
○ бурий, □ тетраборатом калия.

мум прочности относится к составу 37, что соответствует боронатрокальциту. Все остальные составы не являются чистым боронатрокальцитом — в них присутствует или избыток дибората кальция, или борная кислота и бура. Они понижают прочность, что наглядно показано на диаграмме. Заменяв буру эквивалентным количеством тетрабората калия, также получаем максимум механической прочности, но максимум находится в другой части диаграммы, у точки 38. Это соответствует октаборату калия и кальция, являющемуся единственным сложным боратом калия и кальция, так как в присутствии калия не образуется соединение, аналогичное боронатрокальциту в точке 37. На рис. 4 показано, как изменяется прочность в разрезах, перпендикулярных изображенному на рис. 3. И в этом случае наблюдается уменьшение прочности на изгиб по обеим сторонам.

На этот способ изготовления борсодержащего вяжущего вещества получено авторское свидетельство [5].

ВЫВОДЫ

1. Из частично обезвоженного дибората кальция в смеси с борной кислотой или бурой (или тетраборатом калия) можно путем затворения водой получить при обычных условиях твердеющие массы с прочностью на изгиб до 40—47 кг/см².

2. Максимум прочности соответствует составам с бурой, если исходные вещества берут в стехиометрических отношениях для получения боронатрокальцита. При замене буры эквивалентным количеством тетрабората калия максимум прочности имеет место у стехиометрической смеси для образования октабората калия и кальция.

3. Настоящее исследование является новым вариантом применения метода изомолярных составов Жоба и может быть использовано для установления образования сложных соединений в сгущенных суспензиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Годе Г. К., Ансит А. А.* Образование боратов магния. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1964, т. 57. Химия, с. 11—15.
2. *Гюннер Э. А., Кацева Г. Н.* Исследование взаимодействия нитрата серебра с тетраборатом натрия в водных растворах. — ЖНХ, 1976, т. 21, № 2, с. 573—575.
3. *Кацева Г. Н., Гюннер Э. А.* О взаимодействии солей меди с тетраборатом натрия в водных растворах. — Укр. хим. журн., 1972, т. 38, № 2, с. 128—131.
4. *Годе Г. К.* Об условиях синтеза кристаллических боратов кальция в водном растворе. — В кн.: Бораты и боратные системы. — Рига: Зинатне, 1978, с. 17—37.
5. А. с. 827453 (СССР). Вяжущее / *Г. К. Годе, Л. А. Клявина, И. М. Карлсон.* — Оpubл. в Б. И., 1981, № 17.

H. Gode

CEMENTS CONTAINING BORATES

Summary

Mixtures of calcium borates, borax (or potassium tetraborate) and boric acid with water give pastes which harden in 24 hours. The strength of these cements is in the range of a plaster. It has been established that a composition corresponding to a pure complex borate of calcium (e. g. ulexite) attains the maximum mechanical strength. Admixtures of one or two of the components decrease the mechanical properties, up to powders which do not harden at all.



УДК 620.193.43

С. С. Нохрин, В. П. Кочергин, Б. И. Метальников

ВОЗДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ БОРАТОВ НА МЕТАЛЛЫ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Уральский государственный университет им. А. М. Горького

В настоящее время невозможно найти область народного хозяйства и особенно современной техники, где наряду с производством и обработкой металлов и сплавов не стояли бы вопросы повышения срока службы и коррозионной стойкости различных металлоконструкций в агрессивных средах. В литературе недостаточно отражены сведения о коррозии металлов группы железа в расплавленных солях оксокислот, в частности, солях борной кислоты [1, 2].

В настоящей статье обобщены результаты исследования процесса коррозии железа, кобальта и никеля в расплаве, содержащем тетраборат натрия и сесквиоксид бора, при изменении его состава и температуры. Для составления расплавов использовались сесквиоксид бора и тетраборат натрия марки «х. ч.», которые предварительно переплавлялись при 1223К в течение двух часов. Образцы железа-армко и электролитических кобальта и никеля полировались до зеркального блеска непосредственно перед опытом и тщательно обезжировались. Средняя скорость коррозии их в расплавленной смеси находилась прямым гравиметрическим методом, время испытания составляло 20 часов. Температура расплава во время опыта поддерживалась с точностью $\pm 5\text{K}$. Относительная ошибка определения средней скорости коррозии гравиметрическим методом составляет 0,5%, однако она не отражает действительной погрешности опыта, так как в условиях высоких температур, изменения состава расплава из-за коррозии огнеупоров значительно возрастает возможность появления случайных ошибок. Так, для кобальта при 1123К в рас-

плаве с максимальной коррозией среднеквадратичная ошибка составила 5,3%.

Зависимость величины средней скорости коррозии железа, кобальта и никеля от состава расплава изображена на рис. 1. Здесь показано, как с ростом содержания в расплаве сесквиоксида бора средняя скорость коррозии железа и кобальта изменялась не монотонно, а экстремально (с максимумом в области содержания сесквиоксида бора около 75 мол. %). Настоящая зависимость не свойственна для никеля: его средняя скорость коррозии в расплаве оставалась практически постоянной по мере увеличения концентрации сесквиоксида бора (рис. 1 кривая 3). Экспериментально подтверждена более высокая коррозионная стойкость изучаемых металлов в расплавленном сесквиоксиде бора по сравнению с тетраборатом натрия при прочих равных условиях.

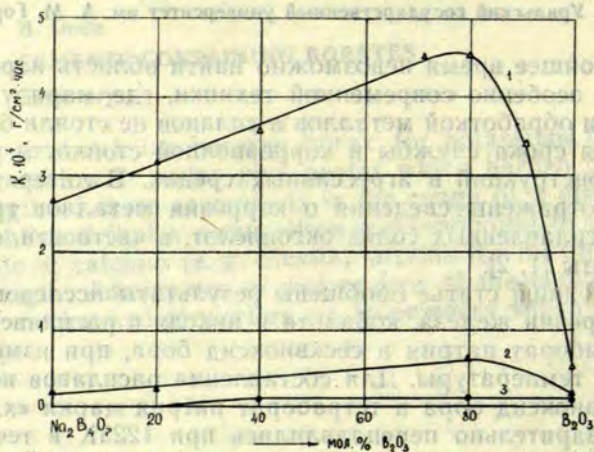


Рис. 1. Зависимость средней скорости коррозии железа (1), кобальта (2), никеля (3) от состава расплава при 1123К.

На рис. 1 показано заметное уменьшение при 1123К величины средней скорости коррозии в ряду железо—кобальт—никель в боратном расплаве. В [3] настоящий опытный результат теоретически объяснялся падением в приведенном ряду металлов ионных и атомных радиусов и объемов, возрастанием энергии ионизации атомов, степени коллективизации S , p и частично d -электронов (табл. 1). Это, в свою очередь, повышало энергию связи

между атомами в кристаллических решетках металлов, их механическую прочность, сопротивление большим пластическим деформациям и, наконец, коррозионную стойкость металлов в различных расплавленных электролитах. В ряду железо—кобальт—никель уменьшались также значения коэффициентов диффузии соответствующих ионов в расплавленных боратах [4], вследствие чего последовательно падал ток коррозии этих металлов согласно уравнению (2) в [5].

Ранее нами в [6, 7] было показано, что катодными деполаризаторами в расплавленном тетраборате натрия являлись присутствующие молекулы воды, связанные координативной связью с атомами бора (III). Экстремальное изменение средней скорости коррозии железа и кобальта в боратном расплаве по мере увеличения в нем сесквиоксида бора вызвано, очевидно, превращениями боратов в расплаве, сопровождающимися вытеснением молекул воды. В области высоких содержаний сесквиоксида бора, отличающегося высокой вязкостью и малым содержанием воды, средняя скорость коррозии металлов резко понижалась.

Таблица 1

Некоторые характеристики металлов группы железа

Металл \ Свойство	ρ , кг/м ³ · 10 ⁻³	$V_{ат}$, м ³ /г · атом · 10 ⁶	$R_{ат}$, м · 10 ⁻¹⁰	$R_{ион}$, м · 10 ⁻¹⁰	I_2 , эВ	D , см ² /с · 10 ⁷
Fe	7,876	7,10	1,26	0,80	16,18	3,3
Co	8,83	6,82	1,251	0,72	17,05	3,66
Ni	8,907	6,59	1,25	0,69	18,15	0,71

Таблица 2

Зависимость средней скорости коррозии металлов от температуры для расплава с максимальной коррозией

Металл	K , г/см ² · ч · 10 ⁴			
	1123К	1173К	1223К	1273К
Fe	4,85	5,00	5,30	5,50
Co	1,10	1,70	1,90	2,10
Ni	0,15	0,20	0,35	0,40

Результаты расчета методом наименьших квадратов зависимости для металлов группы железа

Металл	A	B	E, кДж/моль
Fe	-2,809	571	11
Co	-1,625	2563	49
Ni	-0,616	4752	91

С ростом температуры расплавов, когда увеличивается скорость диффузии катионов металлов, текучесть жидкости, растворимость в них продуктов окисления металлических образцов, коррозионная стойкость материалов уменьшается и возрастает средняя скорость коррозии (табл. 2). Настоящая зависимость описывается уравнением прямой (рис. 2)

$$\lg K = A + B \cdot \frac{T}{1}$$

Значения коэффициентов A и B и рассчитанной кажущейся энергии активации (E, кДж/моль) процесса коррозии металлов приведены в табл. 3. В ряду железо—кобальт—никель отмечено увеличение кажущейся энергии активации. Это соответствует повышению в указанном ряду коррозионной стойкости металлов.

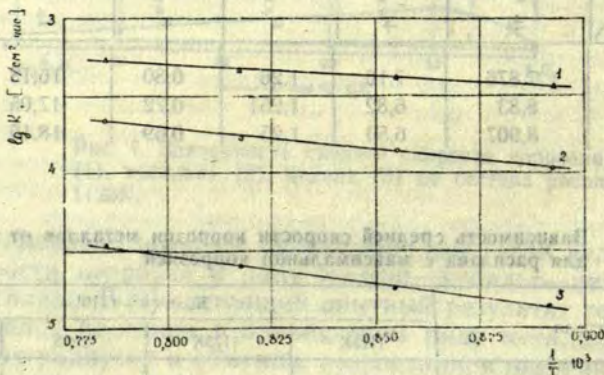


Рис. 2. Зависимость логарифма средней скорости коррозии железа (1), кобальта (2) и никеля (3) от обратной температуры.

ВЫВОДЫ

1. Средняя скорость коррозии металлов группы железа в расплавленной смеси тетрабората натрия и сесквиоксида бора при изменении его состава изменяется экстремально с максимумом около 75 мол. % B_2O_3 .

2. В ряду железо—кобальт—никель самым коррозионно-стойким в расплавленных боратах является никель, что соответствует общим теоретическим предпосылкам.

3. В интервале 1123—1273К средняя скорость коррозии металлов возросла в 1,5—3 раза; энергия активации процесса коррозии составила 11, 49, 91 кДж/моль для железа, кобальта и никеля соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочергин В. П. — В кн.: Ионные расплавы. — Киев: Наукова думка, 1975, вып. 3, с. 49—65.
2. Булер П. И. — Автореф. докт. дис. — Свердловск, 1976.
3. Кочергин В. П., Белов В. Н., Ершова Т. К. — Укр. хим. журн., 1978, т. 44, № 6, с. 581—584.
4. Булер П. И., Торопищев Г. А., Зайцев А. В., Дудоларова Л. А. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 3, с. 664—666.
5. Смирнов М. В., Озерная И. Н. — В кн.: Итоги науки и техники, серия Коррозия и защита от коррозии. — М.: АН СССР, 1973, т. 2, с. 172.
6. Кочергин В. П., Малетина Л. Е. — ЖПХ, 1964, т. 37, № 8, с. 1837—1840.
7. Кочергин В. П., Гараева О. Г., Плетнев Р. Н. — ЖНХ, 1980, т. 24, № 11, с. 2953—2958.

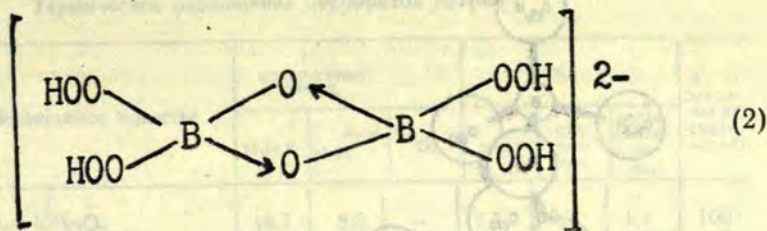
S. Nohrin, V. Kočergins, B. Metaļņikovs

THE EFFECT OF MELTED BORATES ON THE IRON GROUP METALS

Summary

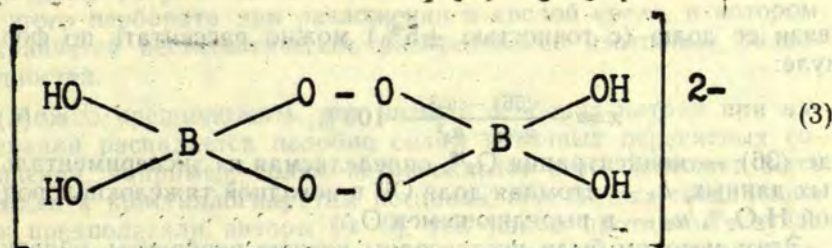
A direct gravimetric method was used in studying the corrosion process of the iron group metals in melted sodium tetraborate with the addition of boron oxide (III) to varied melt compositions at different temperatures. The dependence of average corrosion rate on the melt composition was found. Nickel is shown to be the most corrosion-resistant metal.

$\text{Me}_2[\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, или



По мнению автора [9], исследовавшего перборат натрия рентгенографическим методом, строению его отвечает димерная структура:

$\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или



в которой с атомами бора, помимо перекисных групп $-\text{O}-\text{O}-$, координационно связаны гидроксильные группы $-\text{OH}$ (рис. 1).

Исследование перборатов методом дифференциального термического анализа [8] показало, что нагревание низших пероксоборатов сопровождается плавлением соли, затем выделением активного O_2 и отщеплением кристаллизационной воды. Высшие пероксобораты при нагревании разлагаются со взрывом без плавления. Механизм выделения перекисного кислорода при термическом разложении перборатов разного состава не установлен. Для выяснения места разрыва перекисной связи при термическом разложении и уточнения природы перекисных соединений, образующихся в системе борат щелочного металла — пероксид водорода, нами был применен изотопный метод [13], который по изучению распределения изотопных разновидностей в выделяющемся молекулярном кислороде позволяет установить место разрыва перекисной связи и судить о природе исследуемого соединения [14]. При частичном сохранении перекисной

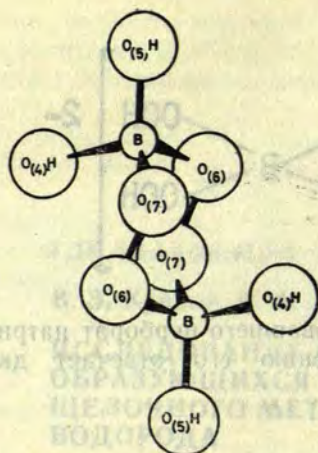


Рис. 1. Структура нона $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$.

связи ее долю (с точностью $\pm 5\%$) можно рассчитать по формуле:

$$x = \frac{(36) - u_2^2}{u_1 u_2 - u_2^2} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где (36) — концентрация O_2^{18} , определяемая из экспериментальных данных; u_1 — атомная доля O^{18} в исходной тяжелоокислородной $H_2O_2^{18}$, u_2 — в выделяющемся O_2 .

Этим методом были исследованы низшие пербораты, образующиеся в системе: водный щелочной раствор тетрабората натрия—изотопно-неравновесная смесь 1:1 тяжелоокислородного $H_2O_2^{18}$ и пероксида водорода природного изотопного состава. Высшие перксобораты получали по известной методике растворением тригидрата перксобората натрия в избыточном над стехиометрическим количестве 80%-ной смеси $H_2O_2^{18+16}$, откачиванием в вакууме досуха и дополнительной сушкой над P_2O_5 . Выделенные осадки перборатов анализировали на содержание активного кислорода, кристаллизационной воды и неперекисного остатка. Нагревание их проводили в запаянных вакуумированных ампулах при температуре, соответствующей полному разложению данного соединения. Выделившийся кислород анализировали масс-спектрометрически. Результаты нескольких типичных опытов представлены в таблице.

Из данных опыта 1 видно, что при выделении кислорода из пероксида водорода без разрыва перекисной связи сохраняется исходное нестатистическое распределение изотопных разновидностей. При разложении $NaBO_3 \cdot 3H_2O$ в выделяющемся O_2 это

истинных перекисных соединений, пероксида водорода и пероксигидратов.

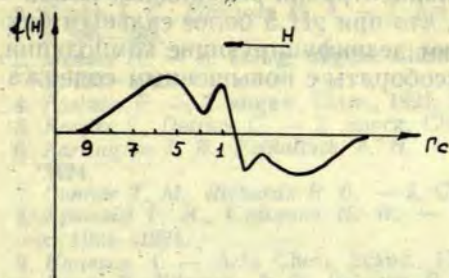


Рис. 2. Производная спектра ПМР в поликристаллическом образце $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Первая производная в спектре ПМР поликристаллического образца пероксобората натрия стехиометрического состава $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 90 К, представленная на рис. 2, состоит из двух компонент. Ширина между внешними пиками кривых составляет $12,3 \pm 0,2$ Гс, между внутренними — $2,5 \pm 0,1$ Гс. Второй момент спектра пербората составляет более 20 Гс². Очевидно, что в структуру перборатов входят спаренные протоны H_2O (широкая компонента спектра) и более изолированные протоны групп $-\text{OH}$, $-\text{OON}$ либо H_2O_2 (узкая компонента спектра), различить которые этим методом невозможно. Исследование поликристаллических образцов пероксоборатов методом ЭПР показало, что при низкотемпературном фотолизе низших пероксоборатов возникающие радикалы дают спектр в виде асимметричного синглетта с анизотропным g-фактором, устойчивые при комнатной температуре. При фотолизе высших пероксоборатов в аналогичных условиях регистрировался суммарный спектр ЭПР в виде асимметричной линии. После размораживания образцов до комнатной температуры остается устойчивый сигнал, форма линии которого подобна спектру низшего пероксобората. Эти данные согласуются с высказанным выше предположением об отсутствии кристаллизационного пероксида водорода в структуре пероксоборатов.

Таким образом, исследование соединений, образующихся при взаимодействии боратов щелочных металлов с пероксидом водорода, с помощью изотопного метода, ПМР и ЭПР, позволило предположить, что низшие и высшие пероксобораты являются истинными перекисными соединениями и не содержат кристаллизационного пероксида водорода.

Известно, что свойства низших и высших пероксоборатов не одинаковы, в частности, по растворимости в воде и разбавлен-

ных растворах пероксида водорода. Нами проведено сравнительное изучение дезинфицирующего действия систем, содержащих бораты щелочных металлов и пероксид водорода с различными добавками, в зависимости от концентрации водородных ионов в среде. Исследования показали, что при рН 5 более сильным бактерицидным действием обладают дезинфицирующие композиции, в состав которых входят пероксбораты с повышенным содержанием активного кислорода.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при разложении низших пероксборатов натрия выделяется кислород с разрывом перекисной связи. Полученные данные согласуются со строением пероксбората натрия в виде димерного соединения $\text{Na}_2[(\text{OH})_2\text{B}(\text{O}_2)_2\text{B}(\text{OH})_2]$, в котором атомы бора соединены двумя перекисными группами. Предложен радикальный механизм для разложения этого соединения.

Найдено, что при термическом разложении высших пероксборатов доля сохранения перекисной связи в выделяющемся кислороде растет по мере увеличения количества активного кислорода от 50 до 66%. Предположено, что высшие пероксбораты образуются путем замещения гидроксильных групп $-\text{OH}$ в структуре низшего пероксбората на пергидроксильные $-\text{OON}$, которые при термическом разложении выделяют кислород с сохранением перекисной связи.

2. Наличие кристаллизационной воды в структуре пероксборатов и протонов в виде групп $-\text{OH}$ или $-\text{OON}$ показано с помощью метода ПМР.

3. При фотохимическом разложении низших пероксборатов возникающие радикалы дают спектр ЭПР в виде асимметричного синглета с анизотропным g-фактором. Стабильность сигналов увеличивается с уменьшением числа молекул кристаллизационной воды.

При низкотемпературном фотолизе высших пероксборатов регистрировали суммарный спектр ЭПР в виде асимметричной линии. После размораживания образцов остается сигнал, форма линии которого аналогична спектру низшего пероксбората. Это согласуется с высказанным выше предположением о строении высших пероксборатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самусева И. С. Прикладные исследования в области химии неорганических перекисных соединений. — Рига, 1974, с. 104—108.
2. Grubb T. C., Edwards M. A. — J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed., 1947, vol. 36, p. 385—389.
3. Menzel H. — Z. anorg. allgem. Chem., 1927, Bd. 164, S. 1—7, Bd. 167, S. 193—198.
4. Faerster F. — Z. angew. Chem., 1921, Bd. 34, S. 354—358.
5. Krauss F., Oettner C. — Z. anorg. Chem., 1934, Bd. 218, S. 21—27.
6. Partington J. R., Fathallah A. H. — J. Chem. Soc., 1949, N 10, p. 3420—3424.
7. Connor T. M., Richards R. E. — J. Chem. Soc., 1958, N 1, p. 289—291.
8. Арнольд Т. И., Стасевич Н. Н. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, № 11, с. 1921—1924.
9. Hansson A. — Acta Chem. Scand., 1961, vol. 15, p. 934—937.
10. Bruce R., Edwards J. O., Griscom D. — J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, N 9, p. 2057—2059.
11. Rietz G., Hennicke R., Kirsch D. — Z. Chem., 1968, Bd. 7, N 8, S. 278—279.
12. Франчук И. Ф. — Теор. и эксперим. химия, 1965, т. 1, № 4, с. 531—533.
13. Потемская А. П., Луленок-Бурмакина В. А. — Укр. хим. журн., 1969, т. 35, с. 339—343.
14. Луленок-Бурмакина В. А., Куприй В. З. — ЖНХ, 1970, т. 15, № 7, с. 1806—1810.

V. Kuprij, V. Lunenoka-Burmakina

A STUDY OF COMPOUNDS FORMED IN THE SYSTEM ALKALI METAL BORATE-HYDROGEN PEROXIDE

Summary

An isotope study of thermal decomposition of perborates, formed by the interaction of alkali metal borates with hydrogen peroxide, has been carried out. Their NMR and EPR spectra have been studied. The decomposition mechanism and the structure of perborates of different composition is described.

УДК 541.13.04:541.9

Н. Е. Хомутов, Н. Т. Торопцева, Т. А. Нифтуллаева,
Н. Н. Федоровский, Н. А. Заходякина, О. Б. Хачатурян,
О. Г. Малин, Л. А. Васильева, А. И. Артюхин

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРБОРАТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЕРБОРАТАХ

Неорганические перекисные борсодержащие соединения часто называют перборатами. Этим термином обозначают как соли пероксоборных кислот, так и пергидраты борнокислых солей. Впервые пербораты синтезированы одновременно Меликовым, Писаржевским [1—3] и Танатаром [4, 5] и несколько позже — в [6]. В [1—3] были синтезированы пербораты натрия, аммония, бария. Содержание активного кислорода в перборате натрия [1] оказалось близким к ожидаемому из формулы NaBO_3 .

Из водных растворов пербораты, в том числе и перборат натрия (ПБН), кристаллизуются в форме гидратов. Кристаллическому ПБН отвечают две формулы: $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Первой формуле отвечает тетрагидрат пероксометаборной кислоты ($\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{B}=\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), а второй — тригидрат аддукта метабората натрия с H_2O_2 . В литературе приведена аргументация в пользу каждой из этих формул, которая критически рассмотрена в [7, 8]. Для ПБН в [7, 8] предложена формула $\text{Na}_2\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с которой ПБН — соль дипероксодиборной кислоты. Формула получена на основе рентгеноструктурных исследований и анализа спектров ИК и ПМР, а также кривых непрерывного термического разложения. ИК спектр ПБН приведен также в [9].

В [1—5] изучена растворимость, гидролиз и другие физико-химические свойства ПБН, который оказался мягким окислителем. Пербораты обладают высокими отбеливающими и дезинфицирующими свойствами. В частности, пербораты калия (ПБК) и натрия рекомендованы для отбелики целлюлозы [10]. Отмеченные отбеливающие и другие свойства явились причиной обширных применений ПБН.

ПБН входит в состав подавляющего числа синтетических моющих средств (до 30%). Его промышленное производство относится к числу многотоннажных. Мировое производство ПБН превышает миллион тонн в год [11, 12]. Пербораты, в том числе ПБН, готовятся либо путем химического взаимодействия H_2O_2 с борнокислыми соединениями, либо электрохимическими методами как в анодных, так и в катодных процессах. В данной статье рассмотрены вопросы, относящиеся к электрохимическим методам синтеза пербората.

АНОДНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПЕРБОРАТОВ

В основе анодного электросинтеза перборатов лежат реакции электроокисления слабощелочных растворов борнокислых солей. В СССР и за рубежом в промышленном масштабе производится только ПБН. Разработана рецептура электросинтеза ПБК, но в промышленном масштабе она не реализована.

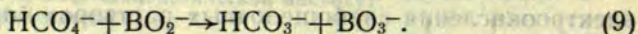
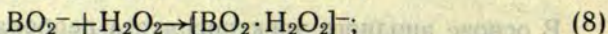
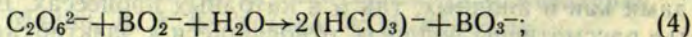
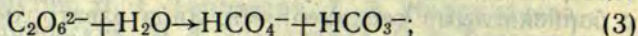
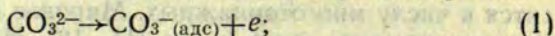
В первых попытках электролитического получения ПБН анодным окислением боратов [13, 14] получены лишь следы активного кислорода. Электрохимическим ПБН впервые получен Танатаром электролизом раствора ортобората натрия [15]. Описание результатов ранних работ приведено в [16]. Электрохимический метод получения ПБН со значительным выходом по току удалось разработать Арндту К. [18, 19]. Позднее важное исследование опубликовали Федотьев П. П. и Солнышкин В. [20]. Успех в [17—20] достигнут благодаря использованию в качестве электролита растворов буры с содой, платиновых анодов и оловянных катодов. В [17—20] изучено влияние условий электролиза на выхода по току (ВТ) активного кислорода и обнаружено, что ВТ уменьшается с увеличением продолжительности электролиза.

Дрозин Н. Н. [21] обнаружил, что добавки в анолит фторида калия борной кислоты, бикарбоната натрия, однозамещенного фосфорнокислого натрия, хлорида лития увеличивают ВТ перекисного соединения.

Влияние концентрации буры и карбонатов, плотности тока и других условий электролиза изучены в [22]. Показано, что образованию ПБН с большим ВТ благоприятствует применение кон-

центрированных растворов, близких к насыщенным, и высокие плотности тока.

Кинетика анодного образования ПБН методом поляризационных измерений и методом выходов по току изучена в [22—26]. На основе анализа полученных экспериментальных данных и учета достижений электрохимической кинетики в [25, 26] обсужден механизм анодного образования ПБН в смешанных растворах боратов и карбонатов. Основу механизма составляет серия параллельно-последовательных первичных и вторичных реакций:



Совокупность реакций (1) — (4), по-видимому, является главным источником образования перборатов. Их роль увеличивается с увеличением концентрации карбонатов и боратов. Роль реакций (5) — (9) может быть значительной в растворах с малым содержанием карбонатов.

Промышленный электросинтез во всех странах ПБН основан на анодном окислении смешанных растворов соды и боратов на платине [27—33]. Наиболее совершенные промышленные методы анодного синтеза ПБН обеспечивают ВТ менее 60%. Это означает, что около половины электрического тока расходуется на побочные процессы. Важнейшими из побочных анодных процессов являются реакции $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e$ (10); $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2 + e$ (11); $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (12); $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (13). При высоких анодных потенциалах неустойчивы также ионы CO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ и VO_3^- , которые могут разряжаться с образованием неустойчивых частиц, выделяющих при последующем разложении кислород и другие вещества. К настоящему времени механизм побочных реакций и влияние на них условий электролиза изучены слабо.

Исследователями проведена большая работа по поиску путей усовершенствования электросинтеза ПБН. Она нашла отражение в большом числе зарубежных [34—55] и отечественных [56—59]

патентов. Рекомендации большинства патентов основаны на эмпирических наблюдениях и не используют достижений электрохимической кинетики.

Дальнейшее детальное изучение кинетики и особенно влияния анодного потенциала на отдельные реакции анодного процесса может способствовать разработке более совершенного метода электросинтеза ПБН и других перборатов.

Следствием невысоких ВТ является обильное выделение кислорода на аноде, которое сопровождается большим газонаполнением анолита, что приводит к увеличению электрического сопротивления и — вследствие этого, дополнительному расходу электроэнергии. Одним из путей достижения высоких показателей процесса электросинтеза ПБН является чистота электролита, обеспечивающая устранение нежелательных реакций каталитического разложения синтезированного перекисного соединения. Другой путь увеличения ВТ ПБН состоит в разработке электролитов, характеризующихся высокими концентрациями боратов и карбонатов и малой растворимостью ПБН. Важнейшей проблемой электросинтеза ПБН остается проблема замены платины как анодного материала, а также подбор соответствующего материала катода, который сводил бы к минимуму нежелательные реакции, протекающие на нем. При применении электролитов на основе смесей поташа и боратов могут быть одновременно достигнуты более высокие концентрации карбоната и бората в анолите. Эта идея была высказана в [60]. Ее опытная проверка показала, что могут быть достигнуты ВТ активного кислорода около 90% [61—66]. В смешанных растворах поташа и боратов калия анодный процесс сопровождается образованием ПБК [64—66]. Содержание активного кислорода в анолите как функция продолжительности электролиза проходит через максимум, после чего в анолите начинается кристаллизация ПБК. Анодная плотность тока 0,5—1 А/см². Понижение температуры благоприятно сказывается на выходе ПБН.

В анолите после отделения твердого ПБК остается значительное количество активного кислорода. В [67] предложено из анолита высаживать перекисное соединение добавками органических растворителей (этанол, метанол, диоксан). Лучший результат получен с этанолом.

В [68—70] исследовано влияние материала анода на электросинтез ПБК. Показано, что в ряду металлов — платина, иридий, родий, палладий, осмий, серебро, никель, золото, кобальт, медь — ВТ активного кислорода уменьшается от платины к меди, а константа скорости реакции каталитического разложения синтезированного перекисного соединения увеличивается от платины к

меди. В качестве анодных материалов исследованы также титан, платинированный титан, тантал.

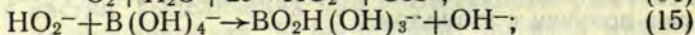
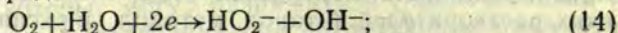
Подробное изучение влияния условий электросинтеза ПБК проведено в [71]. Введение в поташ-боратный раствор нитратов, фторидов, фосфатов, хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в количестве 0,1 моль/л, согласно данным [72—75], увеличивает, а введение бромидов и иодидов этих же металлов уменьшает ВТ этого перекисного соединения.

Возможность электрохимического получения перборатов других щелочных металлов впервые показана в [61]. Электролизу подвергались растворы соответствующих карбонатов с борной кислотой или с соответствующими тетраборатами.

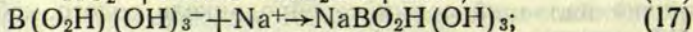
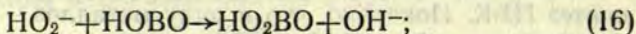
В новейшей литературе описано модифицирование электролитов путем введения добавок различных веществ. Показано, что определенные добавки фторидов, хлоридов, нитратов, карбамида [73, 76, 77], роданидов [78] увеличивают ВТ перборатов. На ВТ оказывает влияние определенное сочетание катодных и анодных материалов к электролитической ячейке [79]. В настоящее время электролитический ПБН дороже полученного чисто химическими методами, но отличается более высоким качеством. Электрохимическое производство ПБН не дает сточных вод и токсичных отходов. Поэтому актуальны исследования, направленные на дальнейшее усовершенствование электросинтеза ПБН. К наиболее важным направлениям этих исследований следует отнести поиск новых доступных анодных материалов, характеризующихся высокими перенапряжениями кислорода и разряда пероксидных ионов, изучение кинетики анодного окисления перборатов и продуктов их гидролиза, изучение возможностей увеличения термодинамической и кинетической устойчивости перборатов в анодных и катодных процессах, а также в растворах.

КАТОДНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПЕРБОРАТОВ

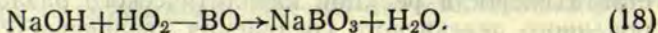
Возможности катодного синтеза перборатов основаны на вторичных реакциях борнокислых солей с продуктами электровосстановления кислорода в соответствии со схемой:



или



или



Катодный электросинтез ПБН, по-видимому, впервые предложен в [36], где в качестве электролита рекомендовано применение щелочных растворов буры, содержащих фосфат или сульфат натрия. Для получения высоких выходов в [36] рекомендовано: применение амальгамированной меди в качестве катодов, платины (или свинца) в качестве анодов, электролизеров с разделенным при помощи диафрагмы катодным и анодным пространством, непрерывное пропускание кислорода через катодит и поддержание температуры электролита в ходе электролиза около 0°C .

В [80] предложено осуществлять катодный электросинтез ПБН путем пропускания кислорода под давлением выше атмосферного через пористые катоды (амальгама Ni, Cu, графит, активированный уголь). Катоды могут быть пропитаны нитробензолом или политетрафторэтиленом.

В литературе не удалось найти указаний о реализации катодного синтеза ПБН в промышленном или полупромышленном масштабах. Не удалось также найти сведений об исследованиях кинетики и механизма катодного электросинтеза ПБН и других перборатов.

Методом поляризационных измерений и путем определения ВТ нами изучена кинетика электровосстановления кислорода, а также кинетика восстановления H_2O_2 , ПБН и ПБК на катодах из различных металлов и из углеродистых материалов. Установлено, что на катодах из углеродистых материалов волна восстановления пербората (или H_2O_2) лежит в области потенциалов более отрицательных $E_{1/2}$ волны восстановления кислорода. Это означает, что пербораты и H_2O_2 на этих катодах кинетически устойчивы в области потенциалов восстановления кислорода [81]. Для некоторых металлов наблюдаются волны электровосстановления пербората.

Исследования катодного восстановления кислорода методом определения ВТ активного кислорода показали, что при рациональной конструкции электролитической ячейки в борнокислых электролитах с применением катодов из углеродистых материалов и из некоторых металлов могут быть достигнуты весьма высокие и устойчивые ВТ перекисных соединений, важнейшими из которых являются пербораты.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРБОРАТОВ КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРБОРАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В растворах ПБН подвергается термолизу и каталитическому

разложению. Знание кинетики разложения ПБН необходимо для прогнозирования физико-химических свойств синтетических моющих средств (СМС), которые содержат ПБН в качестве отбеливателя, а также и для дальнейшей разработки электросинтеза. Влияние компонентов моющих средств на кинетику этих процессов изучено мало. Нами исследована кинетика разложения чистого пербората натрия в водных растворах, а также содержащих дополнительно: сульфат натрия, триполифосфат натрия, карбоксометилцеллюлозу, оптимол «Рилюкс», сульфанола, силикат натрия. Перечисленные вещества входят в состав ряда СМС.

Кинетика разложения пербората натрия изучена в диапазоне температур от 20 до +80°С путем измерений концентрации активного кислорода в растворах в ходе разложения. Исследовано индивидуальное влияние концентраций вышеперечисленных добавок, а также их комбинаций, в том числе отвечающих составу моющего средства «Лотос-автомат», на кинетику разложения пербората натрия.

Для всех изученных систем в исследованном диапазоне экспериментальных условий опытные данные описываются кинетическими уравнениями реакций первого порядка. Все изученные добавки оказывают тормозящее действие на разложение ПБН при всех исследуемых температурах, за исключением сульфата натрия при 80°С, карбоксометилцеллюлозы и сульфанола при 20 и 40°С соответственно. Ингибирующее действие в приведенном ряду при 60°С возрастает от сульфата к силикату. Наибольший ингибирующий эффект наблюдается у триполифосфата натрия. С ростом температуры тормозящее действие триполифосфата натрия увеличивается: при +20°С 0,05 моль/л триполифосфата натрия уменьшают константу скорости разложения ПБН в 2 раза, при температуре 80°С значение константы скорости снижается уже более чем в 50 раз по сравнению с процессом, протекающим в водном растворе чистого ПБН.

При помощи уравнения Аррениуса вычислены энергии активации (E) и предэкспоненциальные множители (A) этой реакции для растворов различного состава. Методом теории переходного состояния определены энтропии активации. В ряду компонентов: триполифосфат, силикат, карбоксометилцеллюлоза, «Рилюкс», сульфанола, чистый ПБН, сульфат, энергия активации возрастает от 22 до 88,5 кДж/моль. Предэкспоненциальные множители (A) лежат в интервале от 10^{-4} до 10^{-11} мин⁻¹. Условные энтропии активации отрицательны. Для всех изученных систем зависимости $\ln A$ от E , и ΔS^\ddagger от E линейны. Этот факт указывает на наличие компенсационного эффекта в реакциях разложения ПБН.

Кинетика гидролитического разложения электролитического ПБК изучена в растворах галогенидов, сульфатов, нитратов, фосфатов в диапазоне концентраций добавок от 0,001 до 0,1 моль/л. Отмечена линейная зависимость $\ln A$ от E .

В диапазоне 40—60°С изучена кинетика разложения ПБН и ПБК в растворах, содержащих силикат калия (0,005—0,1 моль/л). Константа скорости как функция концентрации силиката, имеет минимум (около 0,1 моль/л силиката) при всех температурах. В области малых концентраций силиката (от 0 до 10^{-4}) константа скорости линейно уменьшается с увеличением концентрации силиката. Величины E имеют значения от 92 до 110 кДж/моль; а величины A — от 10^{12} до 10^{15} мин $^{-1}$. Зависимость $\ln A$ от E линейна.

ГИДРОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ПЕРБОРАТОВ

Пербораты — соли слабых надборных кислот, которые в свободном состоянии неизвестны, хотя предположения об их существовании высказывались неоднократно [84—87]. В растворах пербораты должны подвергаться гидролизу. Впервые гидролиз ПБН изучен Писаржевским [3] методом распределения H_2O_2 между водой и этиловым эфиром. На основе опытных данных в [3] сделано утверждение, что в водных растворах ПБН существует равновесие $NaBO_3 + 2H_2O \rightarrow NaOH + HBO_2 + H_2O_2$. При 25°С найдено содержание свободной H_2O_2 около 60%. Наши исследования электропроводности раствора ПБН, а также распределения активного кислорода между водой и органическими растворителями указывают на наличие гидролиза. Исследованы равновесия водных растворов ПБН и H_2O_2 с амиловым спиртом. Отношение концентраций активного кислорода в воде и в спирте выше для растворов ПБН по сравнению с растворами H_2O_2 . Для прогнозирования свойств растворов перборатов необходимы исследования равновесий в этих системах, подобные тем, которые выполнены Рижской школой Кешана—Годе для борнокислых солей [88—90].

ОТБЕЛИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА

Нами изучалась отбелка целлюлозы ПБН. Оказалось, что отбеливающие свойства ПБН близки к таковым для пероксидакарбоната калия и H_2O_2 , но ниже отбеливающих свойств электролитического перацетата калия. Отбеливающие свойства ПБН в водных растворах уксусной кислоты несколько выше, чем в чистой воде.

В литературе отсутствуют важные для практического применения данные по влиянию температуры на гидролиз, на растворимость, на термодинамическую устойчивость перборатов. Поэтому изучение физико-химических свойств перборатов продолжает оставаться актуальным.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено влияние важнейших экспериментальных факторов на анодное окисление боратов в водных растворах. Отмечена большая роль вторичных электродных и гомогенных реакций на выхода по току перборатов. Указано на необходимость дальнейшего детального изучения кинетики и механизма анодных реакций в боратных электролитах, а также изучения кинетической устойчивости перборатов в анодных процессах.

2. Изучена кинетика электровосстановления кислорода в боратных электролитах и кинетическая устойчивость перборатов в катодных процессах на некоторых металлических и углеродных материалах. Показана перспективность катодного восстановления кислорода для электросинтеза перборатов.

3. Целесообразна разработка режима электролиза и подбор электролитов, обеспечивающих одновременное сочетание анодного и катодного электросинтеза перборатов.

4. Изучена кинетика термического разложения перборатов в водных растворах, в том числе в присутствии компонентов синтетических моющих средств. Кинетическая устойчивость перборатов уменьшается с увеличением температуры и сильно зависит от природы и концентрации примесей в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Melikoff P. G., Pissarjewski L. W. — Ber., 1898, Bd. 31, S. 678.
2. Меликов П., Писаржевский Л. Записки Академии наук. — СПб, 1903, т. 9, № 8, с. 1—66.
3. Писаржевский Л. В. Перекисные соединения. — Одесса, 1900.
4. Tanatar S. — Z. phys. Chemie, 1898, Bd. 26, S. 132.
5. Tanatar S. — Z. phys. Chemie, 1898, Bd. 29, S. 162.
6. Франц. патент № 411358, 1900.
7. Nanson A. — Acta Chem. Scand., 1961, vol. 15, p. 934.
8. Rietz G., Grande S. — Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule für Chemie., Carl Schorlemmer, Leuna Merseburg, 1970, Bd. 1—2, S. 125.
9. Nequist R. A., Nagel R. O. Infrared Spectra of inorganic compounds. — N. Y., 1971.
10. А. с. 834288 (СССР). Способ отбелики целлюлозы / Э. И. Чупка, С. В. Стромский. — Оpubл. в Б. И., 1981, № 20.
11. Kings P., Harder H., Weber R. Waschanuttelchemie. — Heidelberg, 1976, S. 24.

12. Лихтер Е., Каден Б. — В кн.: Обзоры по химической технологии. — М.: НИИТЭТИМ, с. 1—21.
13. Bouhat J., Dubois H. — С. г. 1905, t. 149, p. 506.
14. Polack W. G. — Z. Elektrochem., 1915, Bd. 21, N 11/12, S. 253.
15. Tanatar S. — Ber., 1910, Bd. 42, S. 127.
16. Савинов Б. Г. Пербораты и методы их производства / Под ред. А. Ф. Сагайдачного. — Л.: Гос. научно-техническое изд., 1931.
17. Arndt K. — Z. Elektrochem., 1916, Bd. 22, S. 63.
18. Arndt K. — Z. Elektrochem., 1922, Bd. 28, S. 263.
19. Arndt K., Hante E. — Z. Elektrochem., 1922, Bd. 28, S. 261.
20. Федотьев П. П., Солнышкин А. Н. — В кн.: Исследовательские работы. — Л., 1936, с. 104.
21. Дрозин Н. Н. — ЖПХ, 1951, т. 24, с. 86.
22. Сорокина М. Ф. Изучение анодного окисления и условий образования перекисных соединений в растворах карбонатов и их смесей с боратами. — Канд. дис. — М., 1965.
23. Хомутов Н. Е., Сорокина М. Ф. — ЖФХ, 1958, т. 32, с. 1556.
24. Хомутов Н. Е. — В кн.: Труды четвертого совещания по электрохимии. — М.: АН СССР, 1959, с. 296—298.
25. Хомутов Н. Е., Сорокина М. Ф., Филатова Я. С. — В кн.: Химия перекисных соединений. — М.: АН СССР, 1963, с. 140—149.
26. Хомутов Н. Е. — В кн.: Неорганические перекисные соединения. — М.: Наука, 1975, с. 43—72.
27. Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. Л. Технология электрохимических производств. — М.—Л.: Госхимиздат, 1949.
28. Стендер В. В. Прикладная электрохимия. — Харьков: ХГУ, 1961.
29. Биллитер Ж. Промышленный электролиз водных растворов. — М.: Госхимиздат, 1959.
30. Джафаров Э., Томилов А. П., Фиошин М. Я. Электросинтез органических и неорганических веществ. — Баку: АзерНИИТ, 1965.
31. Кудрявцев Н. Т. Прикладная электрохимия. — М.: Химия, 1975.
32. Фиошин М. Я., Павлов В. В. Электролиз в неорганической химии. — М.: Наука, 1978.
33. Ткачев К. В., Плышевский Ю. С. Технология соединений бора. — Л.: Химия, 1974.
34. Нем. пат. № 297223.
35. Нем. пат. № 245531.
36. Нем. пат. № 302735.
37. Нем. пат. № 347366.
38. Нем. пат. № 347367.
39. Нем. пат. № 347368.
40. Нем. пат. № 348148.
41. Нем. пат. № 347602.
42. Нем. пат. № 349792.
43. Нем. пат. № 350986.
44. Америк. пат. № 1235904.
45. Британск. пат. № 165396.
46. Британск. пат. № 179636.
47. Нем. пат. № 295178.
48. Нем. пат. № 358699.
49. Нем. пат. № 360037.
50. Нем. пат. № 378891.
51. Нем. пат. № 381421.
52. Нем. пат. № 386514.

53. Нем. пат. № 311648.
54. Нем. пат. № 431075.
55. Нем. пат. № 451344.
56. А. с. 689940 (СССР). Способ получения пербората натрия / Я. М. Дубов, Г. И. Борцов, А. А. Тейшева. — Опубл. в Б. И., 1979, № 37.
57. А. с. 581170 (СССР). Электролит для получения пербората натрия / С. С. Марков, Г. А. Серышев, В. И. Грибель и др. — Опубл. в Б. И., 1977, № 43.
58. А. с. 638639 (СССР). Способ получения пербората натрия / А. М. АLEXИ, В. И. Завацкий, А. Н. Лазарев и др. — Опубл. в Б. И., 1978, № 47.
59. А. с. 498259 (СССР). Способ электрохимического получения пербората натрия и водорода / Я. М. Дубов, А. А. Арбузов, Г. И. Борцов и др. — Опубл. в Б. И., 1976, № 1.
60. Хомутов Н. Е., Скляров А. Т. — ЖПХ, 1959, т. 32, с. 931.
61. Торопцева Н. Т., Хомутов Н. Е. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, № 60, с. 68.
62. Хомутов Н. Е., Наварчик И., Шкарупа З. — Труды МХТИ им. Д. Менделеева, 1959, № 26, с. 77.
63. Торопцева Н. Т. Изучение кинетики анодных процессов в смешанных карбонатно-боратных растворах. — Канд. дис. — М., 1969.
64. А. с. 675091 (СССР). Способ получения перекисного боросодержащего соединения щелочного металла / Н. Т. Торопцева, Н. Е. Хомутов, Т. А. Лгалова. — Опубл. в Б. И., 1979, № 27.
65. Торопцева Н. Т., Хомутов Н. Е., Лгалова Т. А. — ЖПХ, 1976, № 11, с. 2392.
66. Хомутов Н. Е., Скляренко Н. Т. — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 2096.
67. Хомутов Н. Е., Сорокина М. Ф., Шелудько О. В. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964, № 44, с. 63.
68. Хомутов Н. Е., Сорокина М. Ф. — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 44.
69. Торопцева Н. Т., Хомутов Н. Е., Филатова Л. С. — Тез. докл. на Всесоюзном совещании по химии неорганических перекисных соединений. — Рига, 1973.
70. Торопцева Н. Т., Хомутов Н. Е. — Тез. докл. конференции «Малоизнашиваемые аноды и их применение в электрохимических процессах». — М., 1979.
71. Торопцева Н. Т. Деп. в ВИНТИ, № 3284-75.
72. Торопцева Н. Т., Хомутов Н. Е., Рожнова Т. Е. — Изв. ВУЗ СССР. Химия и химич. технология, 1978, т. 21, № 7, с. 940.
73. Торопцева Н. Т., Хомутов Н. Е., Виноградова Т. В. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 10, с. 2270.
74. Торопцева Н. Т., Хомутов Н. Е., Выставкина В. Н. Деп. ОНИИТЭХИМ, № 2922-79.
75. А. с. 823463 (СССР). Способ получения пероксобората калия / Н. Т. Торопцева, Н. Е. Хомутов, Л. И. Сумина. — Опубл. в Б. И., 1981, № 15.
76. Серышев Г. А., Грибель В. И., Некрасов Н. И., Гамзаев Н. А. — ЖФХ, 1978, т. 51, № 4, с. 827.
77. Торопцева Н. Т., Хомутов Н. Е. — В кн.: Химия кислородных соединений бора. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 114.
78. Федорова Т. П., Кондриков Н. Б. — В кн.: Химия кислородных соединений бора. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 147.
79. Хохлов Ю. А., Торопцева Н. Т., Хомутов Н. Е. — В кн.: Химия кислородных соединений бора. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 158.
80. Англ. пат. № 681638 (Изобретение за рубежом, подписная группа 14, № 8, 1, 1972).

81. Хомутов Н. Е., Заходякина Н. А. — В кн.: Химия кислородных соединений бора. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 154.
82. Хомутов Н. Е., Федоровский Н. Н. — В кн.: Химия кислородных соединений бора. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 157.
83. Торонцева Н. Т. — В кн.: Химия кислородных соединений бора. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 143.
84. Menzel H. — Z. phys. Chem., 1923, Bd. 105, S. 422, 440.
85. Edward J. O. — J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 6155.
86. Kern D. M. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 5461.
87. Antikainen P. J. — Acta Chem. Scand., 1956, vol. 10, p. 756.
88. Годе Г. К. — В кн.: Бораты и боратные системы. — Рига: Зинатне, 1978, с. 17—37.
89. Годе Г. К. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, № 5, с. 519—523.
90. Валяшко М. Г., Годе Г. К. — ЖНХ, 1960, т. 5, с. 1316—1328.

N. Homutovs, N. Toroncova, T. Niftullaeva, N. Fjedorovskis,
 N. Zahodjakina, O. Načaturjans, O. Maljins, L. Vasiljeva,
 A. Artjuhins

ELECTROSYNTHESIS, PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF PERBORATES AND THEIR USE IN NATIONAL ECONOMY

Summary

The methods of anodic and cathodic electrosynthesis of sodium and potassium perborates have been described. The influence of current density, electrolyte composition, pH of solutions, temperature, and promoting admixtures in the electrolyte on the yields of perborates in anodic processes is discussed. The drawbacks of the current anodic electrosynthesis methods for obtaining sodium perborate have been pointed out. The possibilities of perfecting anodic electrosynthesis of perborates have also been discussed. Some results of the study of cathodic electrosynthesis of perborates, based on oxygen reduction reactions, are presented. The results of the study of kinetics of hydrolytic decomposition of perborates in electrolytic solutions of different composition, including solutions containing components of synthetic detergents, have been analysed. The interrelation of kinetic parameters of the above reactions has been described.

УДК 678.046.3

Г. К. Года

СИНТЕТИЧЕСКИЕ БОРАТЫ КАК НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРИСТЫХ И САМОЗАТУХАЮЩИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАСС

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

В 1981 году исполнилось 100 лет со дня рождения основоположника Рижской школы исследователей боратов профессора Латвийского государственного университета доктора химических наук Августа Давидовича Кешана (1881—1954). В 1945 году он приступил к синтезу и исследованию боратов. Это направление продолжается в Риге до наших дней в двух учреждениях — на химическом факультете Латвийского государственного университета им. П. Стучки и в Институте неорганической химии АН ЛатвССР [1—4].

Из многочисленного экспериментального материала определен интерес для производства полимерных изделий представляют данные о режиме водоотдачи при нагревании. Эти данные могут иметь значение для изготовления пористых изделий, а также для создания самозатухающих составов.

При синтезе боратов в водном растворе они выделяются в виде кристаллогидратов. Содержание кристаллизационной воды в некоторой степени зависит от условий синтеза. Бораты могут выделяться либо в аморфном, либо в кристаллическом состоянии, возможно и в виде крупных кристаллов. Но обычно получают мелкие кристаллики. Первые синтезы боратов были осуществлены, как правило, по обменной реакции между растворами бората натрия (или калия) и соли щелочноземельного или тяжелого металла. Этот способ синтеза имеет некоторые недостатки, главным образом потому, что выход по бору невелик. В последнее время разработан для синтеза боратов способ пере-

хода, по которому синтез протекает без лишних затрат соединений бора и других ценных компонентов [5].

Многообразие боратов обусловлено следующими особенностями бора:

а) один и тот же катион образует несколько боратов, например, известны три бората натрия и три бората кальция;

б) бораты одинакового состава могут отличаться по содержанию кристаллизационной воды — для $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеются четыре различных кристаллогидрата;

в) легко образуются сложные бораты типа двойных солей — существуют пять сложных боратов кальция с однозарядными катионами.

В начале пятидесятих годов нашего века с помощью рентгенографии установлено точное строение аниона бората в кристаллических боратах. В анионах боратов атомы могут иметь различную гибридизацию. Если это гибридизация sp^2 , то атом бора находится в треугольной координации. Но в боратах атом бора может также иметь гибридизацию sp^3 , и в таком случае бор находится в тетраэдрической координации. Как правило, в борат-ионах атомы бора находятся в обеих координациях. Только в борной кислоте все атомы бора — в треугольной координации. И, наоборот, в самых основных боратах щелочных металлов весь бор находится в тетраэдрической координации. Следовательно, в буре имеется тетраборат-ион с четырьмя атомами бора в составе, по два в каждой координации, и формула буры будет $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В борате калия $\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — по номенклатуре Кешана это калия декаборат — существует анион $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ и, согласно этому, формулу бората пишут как $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и называют — калия пентаборат. Из пяти атомов бора в этом ионе только один атом бора имеет тетраэдрическую координацию, а остальные четыре атома бора находятся в треугольной координации.

Итак, в молекулярной формуле все молекулы воды объединены, а, по существу, вода находится в трех различных состояниях. Вода может находиться в виде гидроксильных ионов в составе аниона, быть связанной с катионом или представлять собой свободные молекулы воды. Таким образом, иниит $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, согласно современным научным данным, имеет структуру $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{B}_2^+\text{B}^-\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где даже различают координацию атомов бора [6].

Исходя из этого понятен сложный процесс обезвоживания боратов при повышенной температуре: выделяются отдельные свободные молекулы воды, но также и отщепляется вода из

гидроксильных групп, что связано с укрупнением борсодержащих анионов.

Скорость удаления воды из кристаллогидратов боратов зависит в большей мере от температуры. Исследуя инициит $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, Николаев А. В. установил [7], что при 80°C постоянный вес достигается только через 20 суток. Но если температура 100°C , то постоянство массы наступает через 8 суток. Имеются также данные для скорости обезвоживания кристаллического дибората стронция $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При 70°C это вещество еще не теряет воду. При 100°C удаляются две молекулы воды, и это происходит в течение 10 суток. Нагревание при 130°C обуславливает удаление всего 3 молекул воды, но это достигается уже за более короткий срок, чем неполные сутки. При 180°C уже через несколько часов в твердой фазе остается менее одной молекулы воды.

Если бораты синтезируют в водном растворе при температуре ниже 50°C , то образуются островные бораты. В них борат-ион находится в кристаллической решетке в виде отдельных островов. При нагревании из двух соседних гидроксильных групп различных анионов отщепляется молекула воды, а остающийся атом кислорода, образуя мостик, соединяет анионы, в результате чего получается цепочечный борат. Удаление воды из таких цепочечных боратов начинается при сравнительно высоких температурах, около 200°C . С другой стороны, высокая температура начала удаления воды подтверждает цепочечное строение бората. Такие цепочечные бораты образуются также из водного раствора, если синтез протекает при температуре около 75°C . При дальнейшем нагревании цепочечные анионы боратов могут опять отщеплять воду с образованием слоистых боратов. Окончательное полное обезвоживание может длиться до 1000°C , как это было установлено для некоторых других боратов [7]. Конечным продуктом обезвоживания являются каркасные бораты, например, безводная бора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, в которой в действительности имеются частицы B_4O_7 .

Во многих синтезах промежуточным продуктом является некристаллический борат, который при соблюдении определенных условий переходит в кристаллическое состояние [8]. Но можно при необходимости получить и некристаллические бораты. Такие препараты очень реакционноспособны, они являются очень выгодным сырьем для синтеза различных боратов по реакции перехода. Были синтезированы [9] дисперсные некристаллические бораты, являющиеся рентгеноаморфными. Некристаллические бораты магния имели поверхность $80 \text{ м}^2/\text{г}$, а дисперсные бораты кальция имели поверхность до $16 \text{ м}^2/\text{г}$ [9].

Удаление воды связано с уплотнением, повышением плотности. Такие данные имеются, например, для дибората стронция $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Этот кристаллогидрат имеет плотность $2,59 \text{ г/см}^3$. Обезвоженный при $400\text{—}500^\circ\text{C}$ продукт приобретает плотность $3,13 \text{ г/см}^3$, прокаленный при 800°C — уже $3,28 \text{ г/см}^3$, а после плавления при 1100°C плотность составляет $3,27 \text{ г/см}^3$ [10].

В приложенной таблице указаны формулы боратов в виде оксидов, их плотность, температура начала выделения воды. Эти данные собраны за длительный период исследования боратов, сюда входят данные, полученные при изотермическом нагревании до различных температур, данные по термографии и дериватографии. Поэтому указанные температурные пределы надо считать ориентировочными. Следует также иметь в виду, что остатки воды уходят только при очень высоких температурах, около 1000°C и выше. Кроме того, в таблице указан объем газов, которые освобождаются при полном удалении летучих веществ: водяной пар, а у отдельных боратов — аммиак. Объемы газов даны в миллилитрах на один грамм кристаллогидрата, вплоть до его полного обезвоживания. Объемы газов вычислены для нормальных условий, т. е. для температуры 0°C и давления 1 атмосферы. В таблицу включены только те бораты, которые были исследованы А. Кешаном и его учениками. Но в некоторых случаях даются ссылки на работы других авторов.

Как показывают данные таблицы, начало обезвоживания и объем выделившихся газов колеблется в больших пределах.

Имеются бораты, которые уже при комнатной температуре медленно теряют кристаллизационную воду, при этом может выделяться также аммиак. У других боратов отдача воды происходит при температуре от 50 до 100°C , но существуют бораты, у которых удаление кристаллизационной воды начинается значительно выше 100°C .

У конденсированных ионов — цепочечных или слоистых боратов отдача начинается лишь с 200°C или немного выше.

Есть еще более сложный режим отдачи воды. Обычно вода удаляется в несколько приемов в интервале температур от 100 до 200°C . Однако у боратов может также происходить обезвоживание в узких пределах температуры. Например, тетраборат лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ всю воду теряет между 200 и 220°C .

Как видно из таблицы, объемы выделяющихся газов значительны: в среднем около 500 мл газов из одного грамма твердого бората при нормальных условиях, а при повышенной температуре объемы газов значительно больше. Бораты, содержащие аммоний или аммиакаты, отдают также аммиак.

Таким образом, для боратов характерно многообразие в отношении отдачи газообразных продуктов разложения при нагревании.

Таблица

Обезвоживание синтетических боратов

№	Формула бората	Формульная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Начало обезвоживания, °С	Общий объем газов, мл/г	в т. ч. NH ₃ , мл/г	Литература
1	Li ₂ O·2B ₂ O ₃ ·3H ₂ O	223,17	1,88	200	301		11
2	Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	381,37	1,72	60	587		1
3	Na ₂ O·5B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	590,22	1,74	80	380		1
4	K ₂ O·2B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	305,50	1,94	140	293		1
5	K ₂ O·5B ₂ O ₃ ·8H ₂ O	586,42		100	306		1
6	(NH ₄) ₂ O·2B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	263,38		30	595	170	1
7	(NH ₄) ₂ O·5B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	472,23	1,57	123	332	95	1
8	MgO·B ₂ O ₃ ·3H ₂ O	163,98	2,24	210	410		12
9	MgO·B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	181,99		125	492		12
10	MgO·B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	200,01		55	560		12
11	2MgO·3B ₂ O ₃ ·15H ₂ O	559,71	1,78	140	600		13
12	2MgO·3B ₂ O ₃ ·17H ₂ O	595,74	1,61	65	639		1
13	MgO·3B ₂ O ₃ ·7,5H ₂ O	384,28	1,86	150	437		14
14	CaO·B ₂ O ₃ ·2H ₂ O	161,73	2,23	430	277		15
15	CaO·B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	197,76	2,05	114	453		16
16	CaO·B ₂ O ₃ ·6H ₂ O	233,79	1,86	68	575		16
17	2CaO·3B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	411,09	2,42	200	272		7
18	2CaO·3B ₂ O ₃ ·7H ₂ O	447,12	2,12	235	351		17
19	2CaO·3B ₂ O ₃ ·9H ₂ O	483,15		100	417		18
20	2CaO·3B ₂ O ₃ ·13H ₂ O	555,21	1,87	95	524		19
21	CaO·3B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	355,01	2,12	50	315		20
22	SrO·B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	245,30	2,59	100	365		10
23	2SrO·3B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	506,17		220	221		21
24	SrO·3B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	402,55	2,18	50	278		1
25	BaO·B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	295,02	2,88	70	304		22
26	BaO·B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	313,03	2,50		358		22
27	BaO·3B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	434,26	2,60	120	206		23
28	BaO·3B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	452,28	2,52	50	248		23
29	BaO·3B ₂ O ₃ ·6H ₂ O	470,30	2,07	50	286		23
30	K ₂ O·MgO·3B ₂ O ₃ ·9H ₂ O	505,51	1,87	70	399		24
31	K ₂ O·4MgO·12B ₂ O ₃ ·19H ₂ O	1433,16	2,13	260	297		25
32	K ₂ O·MgO·6B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	732,37	1,87		306		26
33	Na ₂ O·2CaO·5B ₂ O ₃ ·16H ₂ O	810,46	1,65	80	442		27
34	K ₂ O·CaO·4B ₂ O ₃ ·12H ₂ O	644,94	1,80	70	417		28
35	Rb ₂ O·CaO·4B ₂ O ₃ ·12H ₂ O	737,68	2,01	98	364		29
36	Cs ₂ O·CaO·4B ₂ O ₃ ·12H ₂ O	832,56	2,21	105	323		29

№	Формула бората	Формульная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Начало обезвоживания, °С	Общий объем газов, мл/г	в т. ч. NH ₃ , мл/г	Литература
37	(NH ₄) ₂ O · CaO · 4B ₂ O ₃ · 12H ₂ O	602,81	1,65	50	557	74	30
38	Na ₂ O · 2SrO · 5B ₂ O ₃ · 16H ₂ O	905,56		100	396		31
39	K ₂ O · SrO · 4B ₂ O ₃ · 14H ₂ O	728,51		100	430		32
40	Rb ₂ O · SrO · 4B ₂ O ₃ · 12H ₂ O	785,22	2,11	78	342		29
41	Cs ₂ O · SrO · 4B ₂ O ₃ · 12H ₂ O	880,10	2,28	80	305		29
42	(NH ₄) ₂ O · SrO · 4B ₂ O ₃ · 14H ₂ O	686,39			555	65	1
43	K ₂ O · BaO · 4B ₂ O ₃ · 14H ₂ O	778,23	2,04	50	403		33
44	Rb ₂ O · BaO · 4B ₂ O ₃ · 12H ₂ O	834,93		100	322		34
45	(NH ₄) ₂ O · BaO · 4B ₂ O ₃ · 12H ₂ O	700,07			475	63	35
46	2(NH ₄) ₂ O · 3BaO · 10B ₂ O ₃ · 32H ₂ O	2254,57	2,02	25	378	40	35
47	Ag ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 2,5H ₂ O	416,05	3,50	73	135		36
48	2ZnO · 3B ₂ O ₃ · 7,5H ₂ O	506,76	2,44	125	332		37
49	CdO · 2B ₂ O ₃ · 5H ₂ O	357,73		80	313		38
50	PbO · 2B ₂ O ₃ · 4H ₂ O	434,51	3,05	50	206		39
51	3PbO · 10B ₂ O ₃ · 10H ₂ O	1545,96	3,14	109	145		40
52	MnO · 2B ₂ O ₃ · 9H ₂ O	372,31	1,60	60	541		41
53	MnO · 3B ₂ O ₃ · 7,5H ₂ O	414,89	2,02	100	405		42
54	K ₂ O · MnO · 6B ₂ O ₃ · 11H ₂ O	781,01	2,01	100	315		1
55	(NH ₄) ₂ O · MnO · 6B ₂ O ₃ · 11H ₂ O	738,89	1,90	60	424	61	1
56	FeO · 3B ₂ O ₃ · 7,5H ₂ O	415,82	2,09	116	404		43
57	CoO · 3B ₂ O ₃ · 7,5H ₂ O	418,90	1,98	100	401		44
58	K ₂ O · CoO · 6B ₂ O ₃ · 11H ₂ O	785,02	2,10	75	314		45
59	(NH ₄) ₂ O · CoO · 6B ₂ O ₃ · 11H ₂ O	742,90	1,96	50	422	60	45
60	NiO · 3B ₂ O ₃ · 8H ₂ O	427,66	1,96	130	419		46
61	CuO · 2B ₂ O ₃ · 4NH ₃ · 6H ₂ O	395,00	1,68	25	567	227	1
62	CuO · 2B ₂ O ₃ · 5NH ₃ · 5H ₂ O	394,02	1,8	25	568	284	1
63	NiO · 2B ₂ O ₃ · 4NH ₃ · 4H ₂ O	354,11	1,81	60	506	253	1
64	NiO · 2B ₂ O ₃ · 6NH ₃ · 5H ₂ O	406,19	1,74	95	607	331	1
65	2(NH ₄) ₂ O · NiO · 6B ₂ O ₃ · 6NH ₃ · 17H ₂ O	1005,01	1,68	105	646	223	1

ВЫВОДЫ

Синтетические кристаллические бораты могут быть использованы как наполнители при производстве пористых и самозатухающих изделий из пластмасс.

Такие бораты имеют плотность от 1,57 до 3,5 г/см³. Для большинства боратов отдача газов начинается при температуре от 50 до 100°С. Цепочечные и слоистые бораты разлагаются выше 200°С. Из 1 г бората выделяется в среднем 500 мл газов, пределы от 135 до 646 мл/г (условия нормальные). Бораты с содержанием азота выделяют при нагревании также аммиак.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кешан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование / Под ред. А. Ф. Иевиня. — Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1955. — 180 с.
2. Года Г. К. А. Д. Кешан — основоположник Рижской школы химии боратов. — В кн.: Исследование синтетических боратов : Межвед. сб. науч. тр. / Под ред. Г. К. Года. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 6—24.
3. Года Г. К. Двадцать лет работы в области химии боратов. — В кн.: Исследование синтетических боратов : Межвед. сб. науч. тр. / Под ред. Г. К. Года. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 44—70.
4. Шварц Е. М. Работы в области химии бора в Институте неорганической химии АН ЛатвССР (1955—1980 гг.). — В кн.: Исследование синтетических боратов : Межвед. сб. науч. тр. / Под ред. Г. К. Года. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 25—43.
5. Года Г. К. Об условиях синтеза кристаллических боратов кальция в водном растворе. — В кн.: Бораты и боратные системы. — Рига: Зинатис, 1978, с. 17—37.
6. Руманова И. М., Генкина Е. А. Прецизионная структура инноита $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{B}_2\text{V}^\Delta\text{O}_3(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Исследование водородных связей. — Изв. АН ЛатвССР, 1981, № 6, с. 643—653.
7. Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — 240 с.
8. Года Г. К. Синтетические бораты кальция. — В кн.: Высокотемпературные неорганические соединения. — Киев: Наукова думка, 1965, с. 339—353.
9. Года Г. К., Буман Р. К. О дисперсных осадка хборатов магния и кальция. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117. Химия, с. 44—45.
10. Года Г. К., Симане Х П. Свойства дибората стронция. — Изв. АН ЛатвССР, 1951, № 4, с. 629—638.
11. Года Г. К. Тетраборат лития. — Изв. АН ЛатвССР, 1949, № 3, с. 91—96.
12. Года Г. К., Кука П. Я. Образование дибората магния в растворах хлоридов натрия, калия и магния при 25°. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 5, с. 520—524.
13. Кука П. Я., Года Г. К. Физико-химическое исследование образования боратов в системе $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117. Химия, с. 52—62.
14. Года Г. К., Кука П. Я. К образованию боратов магния макелистерита и индерита. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 1, с. 106—108.

15. *Годе Г. К., Плышевский Ю. С., Ткачев К. В.* О перспективности расширенного применения технического дибората кальция в силикатной промышленности. — В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы : Межвуз. науч. сб. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1977, вып. 3, с. 156—163.
16. *Годе Г. К., Кука П. Я.* О синтезе боратов кальция из водных растворов. — ЖНХ, 1970, т. 15, № 5, с. 1176—1180.
17. *Годе Г. К., Веверис А. Я.* Условия синтеза мейергофферита $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1975, № 5, с. 628—629.
18. *Годе Г. К., Веверис А. Я.* О синтезе бората кальция $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 6, с. 735—736.
19. *Годе Г. К.* Синтетический инионт $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1964, т. 57. Химия, с. 17—21.
20. *Годе Г. К.* Гексаборат кальция. — Изв. АН ЛатвССР, 1949, № 10, с. 101—118.
21. А. с. 827389 (СССР). Синтез кристаллического гексабората дистронция / *Г. К. Годе, А. Я. Веверис* и др. — Оpubл. в Б. И., 1981, № 17.
22. *Кешан А. Д., Купак Э., Вимба С. Г.* Диборат бария. — Изв. АН ЛатвССР, 1951, № 3, с. 463—468.
23. *Кешан А. Д., Купак Э.* Гексаборат бария. — Тр. института химии АН ЛатвССР, 1950, № 1, с. 62—67.
24. *Годе Г. К., Майоре И. В., Борисенков В. И.* Строение анионов боратов магния 2 : 3 по данным инфракрасной спектроскопии. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, № 5, с. 601—603.
25. *Кука П. Я., Годе Г. К.* Свойства синтетического калиборита. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1973, № 6, с. 752—753.
26. *Годе Г. К., Майоре И. В.* Новый борат магния. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, № 3, с. 369—370.
27. *Годе Г. К., Плышевский Ю. С., Ткачев К. В.* Синтез боронатрокальцита из технического дибората кальция. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 530—534.
28. *Годе Г. К.* Октаборат калия и кальция. — Изв. АН ЛатвССР, 1952, № 1, с. 89—97.
29. *Годе Г. К., Крума Г. К.* Октабораты рубидия и цезия со щелочноземельными металлами. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1967, т. 88. Химия, с. 33—39.
30. *Иевиньш А. Ф., Озол Я. К., Вимба С. Г.* Октаборат аммония—кальция. — ЖОХ, 1956, т. 26, № 1, с. 17—20.
31. *Кука П. Я., Годе Г. К.* Синтез и свойства боронатростронцита. — ЖВХО, 1974, т. 19, № 4, с. 477.
32. *Годе Г. К., Клявиня Л. А., Кривов А. А.* — ЖНХ, 1978, т. 23, № 3, с. 606—610.
33. *Кешан А. Д., Стрейпа И. П.* Октаборат калия—бария. — Изв. АН ЛатвССР, 1954, № 5, с. 105—111.
34. *Годе Г. К., Майоре И. В.* Октаборат рубидия—бария. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 3, с. 344—346.
35. *Швиркст Я. Я.* Исследование бората бария и аммония. — В кн.: Исследование синтетических боратов : Межвед. сб. науч. тр. / Под ред. Г. К. Годе. — Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 113—117.
36. *Кешан А. Д., Штрenk К. А.* Тетраборат серебра. — Изв. АН ЛатвССР, 1953, № 5, с. 97—104.
37. *Иевиньш А. Ф., Путний Я. К.* Дицинка гексаборат $\text{Zn}_2\text{V}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1956, т. 9. Хим. фак., 3, с. 41—47.
38. *Кешан А. Д., Межарауп Г. П.* Тетраборат кадмия. — Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 7, с. 137—139.
39. *Кешан А. Д.* О боратах свинца. — Изв. АН ЛатвССР, 1947, № 4, с. 83—98.

40. Кешан А. Д. О боратах свинца. Ч. 2. — Изв. АН ЛатвССР, 1948, № 12, с. 69—79.
41. Кешан А. Д., Гарша Л., Вимба С. Г. Тетраборат марганца. — Изв. АН ЛатвССР, 1952, № 5, с. 65—70.
42. Дзене А. Е., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Термическое разложение и гидратные формы гексабората марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 3—6.
43. Дзене А. Е., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Термическое разложение боратов. [Сообщ.] 3. Термическое разложение и гидратные формы гексабората железа (II). — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, № 4, с. 390—393.
44. Дзене А. Е., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Термическое разложение боратов. [Сообщ.] 4. Термическое разложение гексабората кобальта. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, № 4, с. 394—396.
45. Кешан А. Д., Вимба С. Г. Додекабораты калия—кобальта и аммония—кобальта. — Изв. АН ЛатвССР, 1954, № 3, с. 115—119.
46. Дзене А. Е., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Термическое разложение боратов. [Сообщ.] 6. Термическое разложение гексабората никеля. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 2, с. 138—140.

H. Gode

SYNTHETIC CRYSTALLINE BORATES AS FILLERS FOR THE PRODUCTION OF POROUS AND FIRE-PROOF PLASTICS

Summary

Crystalline borates of light and heavy metals develop gaseous products of destruction at elevated temperatures. In borates the so called water of crystallization exists not only in the form of free molecules, but also as OH groups in the borat anion. For this reason the dehydration of borates may start at different temperatures, and this process may cover a long range of temperature. Some borates loose water at room temperature, but others are stable up to 200°C. Under normal conditions one gram of crystalline borate may develop from 135 up to 646 cm³ of gaseous products. There are also borates which evolve great amounts of ammonia.

CONTENTS

<i>Smirnovā G., Gabova E., Tkačevs K., Pliševskis J.</i> Application of synthetic borates	5
<i>Nebrasova I., Pliševskis J., Nebrasovs M.</i> Electrical properties of some borates	13
<i>Šumkova H., Fedjuškins B.</i> Dehydration kinetics of orthoboric acid	21
<i>Svarce J., Ignašs R., Dzene A., Bernāne A., Telženska P., Putniņa A., Senņikova L., Kalve I.</i> Extracting agents of boric acid	36
<i>Smirnovs A., Frolovskis E.</i> Development of technology for extracting boron from hydrominerals	50
<i>Kļaviņa L.</i> Boron-containing lead-free glazes for ceramic items	61
<i>Piščs I.</i> Use of boron compounds in the production of ceramic pigments	70
<i>Sedmale G., Lindin L., Sedmalis U., Fomina A.</i> Glasses and glazes on the basis of the system $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$ with small amounts of P_2O_5	78
<i>Gode H.</i> Cements containing borates	88
<i>Nohrin S., Kočergins V., Metaļņikovs B.</i> The effect of melted borates on the iron group metals	97
<i>Kuprij V., Lunenoka-Burmakina V.</i> A study of compounds formed in the system alkali metal borate-hydrogen peroxide	102
<i>Homutovs N., Toropceva N., Niftullaeva T., Fjedorovskis N., Zahodjakina N., Hačaturjans O., Maļins O., Vasiļjeva L., Artjuhins A.</i> Electro-synthesis, physico-chemical properties of perborates and their use in national economy	110
<i>Gode H.</i> Synthetic crystalline borates as fillers for the production of porous and fire — proof plastics	122

Применение синтетических боратов. Смирнова Г. М., Габова Е. Л., Ткачев К. В., Плышевский Ю. С. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 5—12.

Проведены исследования по изысканию областей применения синтетических боратов различных металлов в промышленности и сельском хозяйстве. Испытания боратов кальция, калия, цинка, бария, свинца, аммония, меди в производствах стекла, стеклосмазок, эмалей, глазури, антипиренов, микроудобрений и др. показали большую эффективность их применения.

УДК 537.226.5.8

Электрические свойства некоторых боратов. Некрасова И. М., Плышевский Ю. С., Некрасов М. М. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 13—20.

Приведены некоторые результаты исследований электрических характеристик боратных стекол. Показаны наиболее интересные свойства боратных стекол (отсутствие остаточной поляризации и спадание тока со временем).

Приведены примеры применений боратных стекол (высокоомные сопротивления для целей электрометрии и модуляторы света). Табл. 1, ил. 3, библиогр. 5 назв.

УДК 546.283+325

Кинетика дегидратации ортоборной кислоты. Шумкова Н. Г., Федюшкин Б. Ф. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 21—35.

Изучена кинетика дегидратации ортоборной кислоты изотермическим методом в токе воздуха с различным влагосодержанием. Показано, что в токе сухого и влажного воздуха дегидратация протекает по схеме $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—HBO}_2\text{—(III)—B}_2\text{O}_3$. Однако, в токе сухого воздуха дегидратация идет одновременно по двум ступеням с одинаковой скоростью и характеризуется энергией активации, равной 95,5 кДж/моль. Конечный продукт дегидратации — рентгеноаморфный B_2O_3 .

В токе влажного воздуха ($4 \leq P_{\text{H}_2\text{O}}$, мм рт. ст. ≤ 32) кинетические кривые фиксируют две ступени процесса, при этом скорость реакции, глубина превращения и энергия активации зависят от величины парциального давления паров воды в газе-носителе. В токе влажного воздуха процесс дегидратации сопровождается возгонкой борных кислот в газовую фазу. Пары воды, — по-видимому, выполняют функцию «носильщика». В таких условиях при температуре 100—160°С дегидратация протекает неполностью и сопровождается спеканием материала. Табл. 1, ил. 7, библиогр. 19 назв.

УДК 542.61:546.273.325

Экстрагенты борной кислоты. Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Дзене А. Е., Бернане А. А., Тельженская П. Н., Путний А. Я., Сенникова Л. М., Калве И. А. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 36—49.

Дан обзор свойств целого ряда новых экстрагентов борной кислоты — β-диолов. На основе изучения их экстракционных свойств предложены экстракционно-титриметрический, экстракционно-колориметрический, экстракционно-фотометрический и др. методы определения бора в различных объектах. Табл. 11, библиогр. 12 назв.

УДК 661.65+542.61

Разработка технологии извлечения бора из гидроминерального сырья. Смирнов А. А., Фроловский Е. Е. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 50—60.

Исследованы условия извлечения борной кислоты из природных солевых рассолов методом экстракции техническими алифатическими спиртами фракции C_7 — C_9 и рекстракции ее из органической фазы водой.

Извлечение бора возрастает с увеличением концентрации хлористого магния в растворе и снижении pH его. Рекстракция бора из органической фазы водой позволяет получать растворы, насыщенные по борной кислоте.

Проведены стендовые испытания экстракционных и рекстракционных процессов на центробежных экстракторах и экстракторах колонного типа с вибрационной насадкой. Табл. 1, ил. 7, библиогр. 10 назв.

УДК 666.296

Борсодержащие бесвинцовые глазури для производства гончарных изделий. Клявня Л. А. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 61—69.

Развитая химия боратов позволяет изготавливать препараты, имеющие практическое значение для керамической промышленности.

Перспективным является синтетический октаборат калия и кальция $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$.

Октаборат калия и кальция синтезируют одновременно с получением нефритованной глазури для керамической промышленности с температурой обжига ниже 1000° .

Разработанные составы глазурей соответствуют техническим условиям. При их изготовлении экономится электроэнергия и рабочая сила. Предлагаемые составы превосходят фриттованные, так как не засоряют окружающую среду. Нефритованные борсодержащие глазури безвредные, нетоксичные, простые в изготовлении и употреблении. Табл. 2, библиогр. 16 назв.

УДК 666.293.522.53 ✓

Применение борных соединений для производства керамических красок. Пищ И. В. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 70—77.

На основании литературных источников и экспериментальных данных установлено действие минерализирующих добавок на процесс спекания керамических пигментов. Показано, что наиболее эффективной добавкой является H_3BO_3 .

Рассматривается химизм действия борных соединений на процессе спекания и хромофорные свойства пигментов. Борная кислота не только снижает температуру спекания, но и усиливает яркость и чистоту цвета пигментов.

Благодаря малому ионному радиусу и высокому заряду бор способен оказывать поляризующее действие на комплексные анионы хромофоров, сдвигая спектры полосы поглощения в видимую область спектра. Ил. 2, библиогр. 16 назв.

УДК 666.112.92:666.295

Стекла и глазури на основе системы CuO — B_2O_3 с небольшим содержанием P_2O_5 . Седмале Г. П., Линдиль Л. Ф., Седмалис У. Я., Фомина А. Э. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 78—87.

Исследована стеклообразующая система $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{O}-2\text{O})\text{P}_2\text{O}_5$ и показана возможность разработки на ее основе нового типа глазурей для керамических изделий из четвертичных глин.

При выбранных временно-температурных условиях синтеза исходных составов в системе образуется узкая область стекол, склонных к кристаллизации при термической обработке. В зависимости от взаимных соотношений компонентов в качестве главных кристаллических фаз в системе $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$ выделяются CuO , Cu_2O , мета- или тетраборат меди, которые сохраняются при введении P_2O_5 до 10 мол. %, а в качестве P_2O_5 содержащей фазы выделяется AlPO_4 (обусловленный приплавом Al_2O_3).

На основе стекол системы $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{O}-2\text{O})\text{P}_2\text{O}_5$ в области с молярным соотношением $\text{CuO}/\text{B}_2\text{O}_3 \geq 1$ получены атмосферно- и термостойкие глазури для покрытия керамических изделий. Табл. 6, ил. 3, библиогр. 17 назв.

УДК 666.968

Борсодержащие вяжущие материалы. Годе Г. К. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 88—96.

Смеси из технического дибората кальция, борной кислоты и буры (или тетрабората калия) дают с водой густую массу, которая затвердевает в течение одних суток. Максимальная прочность на изгиб 47 кг/см^2 . Табл. 3, ил. 4, библиогр. 5 назв.

УДК 620.193.43

Воздействие расплавленных боратов на металлы группы железа. Нохрин С. С., Кочергин В. П., Метальников Б. И. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 97—101.

Изучена коррозионная стойкость железа, кобальта и никеля в расплавленной смеси тетрабората натрия и сесквиоксида бора при изменении состава расплава и его температуры. Отмечена экстремальная зависимость средней скорости коррозии от состава расплавленной смеси. Кажущиеся энергии активации процесса коррозии составили 11, 49, 91 кДж/моль для железа, кобальта и никеля соответственно. Теоретически объяснено увеличение коррозионной стойкости в данном ряду металлов. Табл. 3, ил. 2, библиогр. 7 назв.

УДК 541.1+661.49.495

Исследование соединений, образующихся в системе борат щелочного металла — пероксид водорода. Куприй В. З., Луненок-Бурмакина В. А. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 102—109.

С помощью изотопного метода, ПМР и ЭПР исследована природа поликристаллических образцов перборатов разного состава, образующихся при взаимодействии водного щелочного раствора тетрабората натрия и пероксида водорода. Установлено, что термическое разложение низших перборатов протекает с разрывом перекисной связи, а при разложении высших перборатов доля сохранения ее возрастает соответственно увеличению количества активного кислорода в молекуле.

Наличие протонов кристаллизационной воды и более изолированных протонов групп $-\text{OH}$ или $-\text{OON}$ показано методом ПМР.

Анализ первой производной сигнала ЭПР и его устойчивости после размораживания образцов до комнатной температуры позволял предположить отсутствие кристаллизационного пероксида водорода в структуре изучаемых соединений.

Полученные данные согласуются с димерной структурой низших перборатов $[(\text{OH})_2\text{B}(\text{O}_2)_2\text{B}(\text{OH})_2]^{2-}$. Предложен радикальный механизм для разложения этого соединения. Образование высших перборатов объяснено замещением части гидроксильных групп $-\text{OH}$ в структуре низшего пербората на пергидроксильные $-\text{OON}$. Табл. 1, ил. 2, библиогр. 14 назв.

УДК 541.13.04:541.9

Электросинтез, физико-химические свойства перборатов и их применение в народном хозяйстве. Хомутов Н. Е., Торопцева Н. Т., Нифтуллаева Т. А., Федоровский Н. Н., Заходякина Н. А., Хачатурян О. Б., Малин О. Г., Васильева Л. А., Артюхин А. И. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 110—121.

Критически рассмотрены описанные в литературе методы анодного и катодного электросинтеза перборатов натрия и калия. Рассмотрено влияние плотности тока, состава электролита, pH растворов, температуры, промотирующих добавок в электролите на выходы по току перборатов в анодных процессах. Отмечены недостатки существующих методов анодного электросинтеза пербората натрия. Обсуждены пути совершенствования анодного электросинтеза перборатов. Приведены некоторые результаты исследования процессов катодного электросинтеза перборатов на основе реакции электровосстановления кислорода и обсуждены возможности дальнейшего совершенствования катодного электросинтеза перборатов. Основное внимание уделено подбору рациональных катодных материалов, проанализированы результаты изучения кинетики гидролитического разложения перборатов в растворах электролитов различного состава, в том числе, в растворах, содержащих компоненты синтетических моющих средств. Рассмотрена взаимосвязь кинетических параметров указанных реакций. Библиогр. 90 назв.

УДК 678.046.3

Синтетические бораты как наполнители для производства пористых и самозатухающих изделий из пластмасс. Годе Г. К. — Бораты народному хозяйству. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1982, с. 122—130.

Для 65 синтетических кристаллических боратов легких и тяжелых металлов даются сведения о плотности, температуры начала выделения газов и объеме выделяющегося водяного пара и газообразного аммиака. Табл. 1, библиогр. 46 назв.