

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ

ХИМИЯ БОРАТОВ

И-36198

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ

54
X46

ХИМИЯ БОРАТОВ

МАТЕРИАЛЫ
СОВЕЩАНИЯ ПО ВОПРОСАМ ХИМИИ БОРАТОВ

И-36198

8



59

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
РИГА 1953

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

д-р хим. наук А. Ф. Иевиньш (ответственный редактор), д-р хим. наук А. Д. Кешан, действ. член АН Латв. ССР д-р хим. наук Л. К. Лепинь.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Совещание по вопросам химии боратов было создано по инициативе Института химии Академии наук Латвийской ССР. В неорганической лаборатории Института работа по синтезу и исследованию боратов велась с 1947 года. Изучение химии бора, главным образом химии боратов, значительно отстало по сравнению с изучением других элементов, и наши познания по химии бора уже не соответствуют значению этого элемента в социалистическом народном хозяйстве. Это подтверждается и тем, что вопросы химии боратов разрабатываются во многих научно-исследовательских учреждениях Советского Союза. Чтобы установить более тесный контакт между институтами, работающими по вопросам химии бора, а также промышленными предприятиями, вырабатывающими и использующими соединения бора, было созвано совещание, состоявшееся в городе Риге 23 и 24 октября 1952 года. На совещании, кроме научных работников Института химии Академии наук Латвийской ССР, присутствовали семнадцать гостей — представители научно-исследовательских институтов Академии наук СССР, Академии наук Азербайджанской ССР, Академии наук Казахской ССР, НИУИФ, ВНИИГ, Актюбинского химкомбината и др. Первый день совещания был посвящен вопросам теоретического, второй — прикладного значения. Во время дискуссии выявилась глубокая заинтересованность участников совещания в вопросах химии боратов. Резолюция совещания наметила дальнейшие работы по вопросам химии боратов; в ней выражено также пожелание — учредить координационный центр при президиуме Академии наук СССР для согласования научно-исследовательских работ в этом направлении в институтах и промышленных предприятиях.

КРАТКИЙ ОТЧЕТ О РАБОТЕ СОВЕЩАНИЯ

На совещание было прислано 10 докладов; 3 доклада за наименьшем времени не были прочитаны.

Первый докладчик А. Д. Кешан (Институт химии Академии наук Латвийской ССР) в докладе «Проблемы химии боратов» указал, что главной проблемой в области химии боратов является расширение сырьевой базы борных соединений путем использования природных рассолов и отходных вод промышленности, где бор содержится в малых концентрациях вместе с значительным количеством других солей. Для решения этой весьма трудной задачи необходимо детальное знание химии бора. Поэтому наряду с вопросами прикладного характера необходимо проводить теоретические исследования по химии боратов.

Г. К. Годе (Институт химии Академии наук Латвийской ССР) в докладе «Синтезы боратов в водных растворах» говорил о технике получения боратов определенного состава реакциями двойного обмена. Для этого необходим большой избыток осаждающего бората над солью двухвалентного металла. Избыток является буфером, поддерживающим рН раствора в определенных границах. Неправильно представление, будто бораты трудно и медленно кристаллизуются: в благоприятных условиях кристаллизация осадка многих нерастворимых в воде боратов заканчивается в течение нескольких часов.

А. Г. Курнакова (ИОНХ Академии наук СССР) докладывала о результатах исследования тройных и четверных систем с борной кислотой и окисями кальция и магния как компонентами в водном растворе при 25°. В тройных системах с большим содержанием борной кислоты получают бораты кальция и магния с отношением $B_2O_3 : RO = 3$, каких нет в природе. В щелочных растворах этих систем кальций образует борат с отношением $B_2O_3 : CaO = 1$, а магний с отношением, равным 1,5. Характерно, что ни в одной из исследованных систем не были получены наиболее труднорастворимые соединения — природные бораты. Вместо них получают более гид-

ратированные и более легко растворимые бораты кальция и магния, которые являются метастабильными соединениями. В природе через длительное время и, вероятно, при более высокой температуре они переходят в соответствующие менее гидратированные и более труднорастворимые стабильные соединения.

Я. Я. Я р ж е м с к и й (Всесоюзный научно-исследовательский институт галургии) докладывал о «*Взаимных переходах боратов Индерского поднятия и сопутствующем им минералообразовании*». Докладчик дал схему образования боратовых минералов из материнских боратов соленосной толщи: борацита, калиборита, гидроборацита и кургантаита.

М. Г. В а л я ш к о (Всесоюзный научно-исследовательский институт галургии) говорил о сосаждении борной кислоты с гидроокисью магния. Кроме того, он прочитал доклад на тему «*Некоторые черты геохимии бора*», освещая миграции бора в зоне гипергенеза.

Л. Е. Б е р л и н (Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам) прочитал обширный доклад «*Использование марганца, кальция и магния для осаждения борной кислоты из слабых растворов*». Лучшие результаты достигнуты осаждением солью марганца в щелочной среде; получается диборат марганца, пригодный для переработки на борную кислоту как микроудобрение или в производстве стекла.

Г. К. Г о д е (Институт химии Академии наук Латвийской ССР) в своем втором докладе «*Извлечение борной кислоты из природных рассолов и сбросных вод промышленности*» рассказал об осаждении борной кислоты солями кальция и магния, а также ионным обменом в зависимости от рН раствора. Оптимальные условия для хлористого кальция имеются при рН = 9,5, а для хлористого магния — при рН = 8—9. Но осаждение возможно, если содержание B_2O_3 в растворе превышает 0,3%. Иониты марок ММГ, МГ, ТН и Н адсорбируют борную кислоту и из более разбавленных растворов, но очень медленно и только при отсутствии анионов других кислот.

Названные доклады публикуются в этом сборнике.

Дискуссия после докладов показала большую заинтересованность участников совещания в вопросах химии боратов.

Академик Г. Г. У р а з о в (Академия наук СССР) отметил, что необходимость располагать соединениями бора для обеспечения нужд народного хозяйства заставляет искать новые пути использования природных ресурсов борного сырья — это возможно прежде всего при знании химии бора. Изуче-

нием химии бора занимаются в Институте химии Академии наук Латвийской ССР с 1947 года. Раскрыта значительная сложность условий синтеза боратов. Вопросами химии боратов занимаются и во многих других научно-исследовательских институтах Советского Союза. Необходимо создать центр, который бы объединял и направлял усилия научных учреждений и промышленных предприятий в решении поставленных задач.

Член-корреспондент Академии наук СССР А. А. Гринберг указал, что часто происходят споры о том, что препаративное направление устарело. Однако нельзя применять физико-химические методы в исследованиях, если нет физико-химического подхода. Только гармоническое сочетание различных методов с учетом техники их применения и точный анализ могут дать должный результат.

Действительный член Академии наук Латвийской ССР Л. К. Лепинь выразила мнение, что некоторые докладчики несомненно преувеличили роль рН жидкой фазы при синтезе боратов; более важную роль играет концентрация анионов. Л. К. Лепинь считает, что при обменных реакциях жидкая и твердая фазы не находятся в равновесии. Увеличение кислотности жидкой фазы ведет к образованию полиборатовых анионов. Этот процесс следовало бы выяснить потенциометрическим титрованием, растягивая титрование на несколько дней и недель, чтобы в промежутках могло установиться равновесие между твердой и жидкой фазами. Эти изменения желательно было бы проследить во времени.

Г. Б. Ромов (Актюбинский химкомбинат) говорил о том, что производственникам все еще недостаточно помогают научно-исследовательские институты. Потребность в борной кислоте из года в год увеличивается, а способы более полного использования сырья не улучшаются. Не только не найден метод извлечения борной кислоты из низкопроцентных растворов, но имеется целый ряд неосвещенных вопросов и в технологии уже налаженного производства, где применяются изученные системы растворов. При кристаллизации борной кислоты желательно охлаждать растворы до самой низкой температуры, но при этом иногда получается недоброкачественный продукт. Здесь, очевидно, влияют какие-то случайные примеси; следовательно, какой-то фактор еще не изучен.

Г. Х. Эфендиев (Институт химии Академии наук Азербайджанской ССР) рассказал о содержании бора в глубинных и нефтяных водах Азербайджанской ССР. Эти воды представляют огромные, но пока только потенциальные ресурсы соединений бора, так как еще не разработана технология извле-

чения из них соединений бора. Далее он сообщил об опытах, проведенных в Институте химии Академии наук Азербайджанской ССР по выделению борной кислоты из разбавленных растворов адсорбцией на твердом адсорбенте, содержащем активированную окись магния.

В. В. Хадорченко (Рига) доложил об исследовании тройной гетерогенной системы $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Равновесие в этой системе устанавливается очень медленно: через 45 и 115 дней были получены аморфные порошкообразные и стекловидные продукты определенного состава, представляющие основные бораты меди. Характерно, что когда в систему вводится медь в таком количестве, чтобы на 1 атом бора приходился по крайней мере 1 атом меди, то борная кислота полностью адсорбируется гидроокисью меди. Полученные основные бораты меди очень устойчивы, не отщепляют борной кислоты даже при продолжительном кипячении, так как они в воде нерастворимы; но они легко разлагаются разбавленными кислотами. Возникла мысль — использовать это явление для извлечения борной кислоты из разбавленных растворов. Но равновесие в этой гетерогенной системе устанавливается весьма медленно.

К. М. Салдадзе (Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов) признал правильным направление работ по химии боратов в Институте химии Академии наук Латвийской ССР. Недостатком является то, что мало внимания уделяется экономическому эффекту; кроме того, по его мнению, следовало бы заняться разработкой метода для определения бора в количествах $1 \cdot 10^{-6}\%$, как примесей в различных соединениях.

К. М. Салдадзе указал, что из заслушанных докладов можно сделать предположение о механизме процесса соосаждения борной кислоты гидрато-окислами металлов; происходит адсорбция кислоты на поверхности осадка с последующим образованием малорастворимых боратов металлов. Смолы для извлечения борной кислоты из разбавленных растворов, содержащих значительные количества хлоридов, сульфатов и других солей, вряд ли могут найти применение. Ни одна из известных смол не обладает избирательностью по отношению к борной кислоте. Но есть надежда создать такие смолы и твердые, нерастворимые амины. Уже синтезированы нерастворимые амины, которые сорбируют кремневую кислоту, углекислоту, сероводород и др. малодиссоциирующие кислоты.

Л. Е. Берлин (НИУИФ) указал на успехи в работе по синтезу новых боратов. Однако Л. Е. Берлин отмечает, что бо-

раты с дорогими катионами не найдут применения, поэтому следует разрабатывать темы прикладного характера.

Д. Е. Верлин признает интересным сообщение о боратах меди и говорит о необходимости найти пути ускорения процесса осаждения, сократить сроки реакции до 2 часов.

При выборе коллектора приходится руководствоваться двумя моментами: нерастворимостью соединения и экономическим эффектом. Наиболее экономичен марганец. Полученные соединения надо как-то использовать или переработать на борную кислоту. Употреблялись приемы отгонки борной кислоты. Отгонка при кипячении не эффективна, перегонка же перегретым паром требует высушенного материала с бором в виде свободной борной кислоты. Что касается экстрагирования борной кислоты из растворов, то такой метод является вполне осуществимым. Но дело в том, что при этом приходится пользоваться дорогими органическими растворителями. По соосаждению бора имеют значение работы Института химии Академии наук Азербайджанской ССР, где проделана большая работа с окисью магния. Окись магния в разных работах получена различными способами. Но во всех случаях успех в применении окиси магния может быть достигнут при работе с активной окисью магния. Работы по соосаждению необходимо продолжать по следующим направлениям: улучшить экономику процесса и получить концентраты с большим содержанием B_2O_3 , более пригодные для переработки на борную кислоту.

М. Г. В а л я ш к о (Всесоюзный научно-исследовательский институт галургии) считает первоочередной задачей разработку технологии извлечения бора из низкопроцентного сырья, в том числе из природных вод. Богатые борные залежи встречаются в природных условиях сравнительно редко. Но низкопроцентное сырье широко распространено, и в случае разработки подходящего метода извлечения бора оно могло бы удовлетворить любой спрос народного хозяйства на бор. Это, конечно, не снимает с повестки дня задачу, стоящую перед геохимиками и геологами, — отыскание крупных месторождений богатого борного сырья.

В настоящее время намечается следующая программа по исследованию соединений бора: 1) изучение структуры боратов; 2) изучение состояния соединений бора в растворе и взаимных превращений анионов борных кислот под влиянием рН и состава среды; 3) изучение систем с соединениями бора; 4) синтез новых соединений бора и изучение их свойств.

Первой задачей в работе по извлечению бора экстрагиро-

ванием является экстракция бора, а второй — отделение экстрагирующей жидкости от огромных объемов воды. Интересно, что в работах, связанных с извлечением бора из разбавленных растворов, все исследователи тем или иным путем пришли к заключению, что для извлечения магний наиболее дешевый и удобный металл. Поднятый на совещании вопрос о необходимости разработки метода извлечения бора из природных растворов нашел свое отражение в ряде выступлений; выявилось несколько направлений. Все они заслуживают внимания и требуют продолжения работы.

РЕЗОЛЮЦИЯ СОВЕЩАНИЯ ПО ВОПРОСАМ ХИМИИ БОРАТОВ

Совещание по вопросам химии боратов, состоявшееся в городе Риге 23 и 24 октября 1952 года, констатирует:

1. Настоящее совещание, организованное Институтом химии Академии наук Латвийской ССР, является первым совещанием представителей науки и промышленных предприятий, занимающихся вопросами химии боратов и их использования для удовлетворения нужд народного хозяйства.

2. В процессе работы совещания выяснилось, что указанными вопросами занимаются многие учреждения Советского Союза: ИОНХ АН СССР, Институт химии Академии наук Латвийской ССР, ВНИИГ, ГИГХС, НИУИФ, Министерство химической промышленности СССР, Институт химии Академии наук Азербайджанской ССР, Институт химии Академии наук Казахской ССР и Актюбинский химкомбинат Министерства химической промышленности СССР.

3. В результате проведенных работ в указанных учреждениях были выяснены следующие вопросы:

1) изучен ряд систем с участием B_2O_3 с целью освещения физико-химических условий образования боратов (ИОНХ, ВНИИГ, НИУИФ);

2) значительные исследования в области синтеза боратов проведены в Институте химии Академии наук Латвийской ССР. Исследования выявили состав и свойства многочисленных разнообразных и новых соединений бора;

3) изучением геохимии бора занимались научные работники ИОНХ Академии наук СССР, ВНИИГ и ГИГХС;

4) исследованы методы соосаждения боратионов (ВНИИГ),

адсорбции (Институт химии Академии наук Азербайджанской ССР), осаждение в виде Са и Mg-боратов (Институты химии Академии наук Латвийской ССР и Академии наук Азербайджанской ССР, НИУИФ и лаборатория Актюбинского химического комбината);

б) разработаны новые технологические схемы переработки борного сырья (НИУИФ).

4. Проведенные работы, давшие, несомненно, ряд важных в теоретическом и практическом отношении результатов, осуществлялись в отрыве друг от друга, без достаточной координации.

5. Ввиду сказанного, совещание считает необходимым организацию координирующего центра при президиуме Академии наук СССР или восстановление Соляной комиссии при ИОНХ Академии наук СССР.

6. Совещание считает, что дальнейшие работы в области изучения боратов и их использования в промышленности должны идти в следующих направлениях:

- 1) должны быть продолжены и значительно расширены исследования по химии бора; причем особое внимание должно быть обращено на строение боратов, их состояние в растворах, на синтез боратов, на изучение технически важных систем, содержащих B_2O_3 , и на выяснение сущности явлений соосаждения и сорбции;
- 2) должна быть значительно развита работа по геохимии бора и его природным ресурсам; достаточное внимание надо уделить геохимии бора в соляной толще и в водных природных растворах;
- 3) в области технологии бора совещание считает основной задачей разработку методов переработки низкосортного борного сырья, природных вод, усовершенствование существующих методов извлечения бора, а также изучение новых путей извлечения бора методами ионно-обмена и экстракции; считать перспективным создание ионнообменных смол для бора.

7. Ввиду большой важности работ по вопросам химии бора совещание считает неременным условием успешного их осуществления обеспечение лабораторий учреждений, работающих по бору, штатными сотрудниками, необходимой площадью и оборудованием.

8. Совещание считает необходимым опубликование материалов совещания.

9. Следующее совещание по вопросам химии боратов созвать в 1954 году.

ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ БОРАТОВ

В земной коре бор, по А. Е. Ферсману, занимает 22-е место по атомному ($7 \cdot 10^{-3} \%$) и 27-е по весовому ($5 \cdot 10^{-3} \%$) кларку. Следовательно, бор не редкий элемент. Многие часто употребляемые элементы, например Pb, Cd, Sb, Hg, As, Br, J и др., по весу в земной коре встречаются в меньшем количестве, чем бор. Но бор чрезвычайно рассеянный элемент, и имеется мало месторождений, где соединения бора встречаются в концентрациях, дающих возможность практически использовать их.

Главным, но очень рассеянным минералом бора в первичных породах является турмалин, боросиликат алюминия и магния весьма сложного и переменного состава. Очень редко встречаются в первичных породах минералы, содержащие бор в соединении с железом, марганцем, алюминием. Под воздействием воды на первичные породы, вероятно, образовался дагомит, водный боросиликат кальция $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, встречаемый иногда в значительных скоплениях.

При разложении первичных пород водой и углекислотой воздуха бор в виде свободной борной кислоты и ее растворимых солей попал в воду океана, где он содержится в количестве около 0,2 г в 1 м³. При высыхании отделившихся от океана морей образовались боратовые минералы осадочных пород, главным образом в виде многообразных по составу боратов магния и кальция, иногда вместе с натрием и калием, каковы, например, бораты Индерского месторождения. Борат натрия в виде буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ получается из воды некоторых Тибетских и Калифорнийских озер, встречается в нефтяных и глубинных водах Азербайджана; кроме того, борат натрия иногда встречается в виде минерала кернита $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Свободная борная кислота вместе с вулканическим паром выделяется из недр земли в Тоскане (Италия) и образует минерал зассолин. Таким же образом, надо полагать, образова-

лась борная кислота в грязевых сопках Крыма. Борная кислота встречается и во многих озерах и подземных водах Советского Союза.

Применение соединений бора в народном хозяйстве весьма значительно и разнообразно и с каждым годом возрастает. Теперь бор уже стал дефицитным элементом. Чтобы расширить сырьевую базу борных соединений, приходится обращаться к использованию таких ресурсов, которые до сих пор не использовались, например низкопроцентных природных рассолов и сбросных вод промышленности. Отсюда рождается главная проблема химии боратов — найти способ извлечения соединений бора из таких растворов, где бор содержится в малых концентрациях вместе с значительным количеством других солей. Для решения этой весьма трудной задачи необходимо детальное знание химии бора. Изучение химии бора, главным образом солей борной кислоты — боратов, с целью извлечения соединений бора из природных рассолов, порождает все остальные проблемы.

Изучение солей борной кислоты значительно отстало от изучения солей других кислот. Это объясняется тем, что в народном хозяйстве долгое время употреблялись только борная кислота и бура; оба эти соединения встречаются в природе или легко могут быть получены из природных минералов. Пока спрос на эти соединения бора легко покрывался, изучение других солей борной кислоты не становилось необходимостью. Но в настоящее время обстоятельства изменились, и наши знания по химии бора уже не соответствуют значению этого элемента в народном хозяйстве.

Как элемент бор известен давно. Давно известны и некоторые соли борной кислоты, например бораты натрия, калия и аммония. Но в учебниках химии как отечественных, так и зарубежных упоминаются только бораты натрия, главным образом бура; иногда встречается и пентаборат калия, но тетрабораты калия и аммония совсем не упоминаются. Нельзя не пожалеть, что до сих пор не обращено должное внимание на тетраборат калия $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$. Эта соль легко получается в очень чистом виде, весьма постоянна и по своим свойствам для лабораторных работ превосходит буру. Тетраборат калия может служить в качестве вещества для установления титра кислот в объемном анализе. Классическими веществами для установления титра кислот являются бура и сода. Но оба эти вещества на воздухе не постоянны: бура выветривается, теряя воду, а сода гигроскопична; эти вещества трудно сохранить в химически чистом виде. Между тем четырехводный тетрабо-

нат калия легко получается в очень чистом виде, не гигроскопичен и не теряет кристаллизационную воду до 70° ; поэтому он может храниться в обыкновенной стеклянной банке неограниченное время в химически чистом виде. Кроме того, растворимость тетрабората калия в воде во много раз больше растворимости буры. Это имеет значение при таких обменных реакциях, где требуются высокие концентрации ионов борной кислоты.

Чтобы охарактеризовать недостаточность наших знаний по химии бора, приведем несколько примеров. Предположим, что нам необходимо знать точку плавления борного ангидрида B_2O_3 . По данным учебника общей химии Б. В. Некрасова изд. 1945 года (стр. 542), борный ангидрид плавится при 294° , переходя в вязкую массу; по американскому изданию учебника неорганической химии Фр. Эфрайма 1949 года (стр. 851), B_2O_3 плавится при температуре около 1300° , а по «Справочнику химика» [1] — при 577° . Итак, данные для точки плавления этого давно известного соединения расходятся более чем на 1000° ! Чтобы установить истину, обращаемся к специальной литературе. Оказывается, что борный ангидрид — вещество стекловидное и как таковое при нагревании медленно размягчается и определенной точки плавления не имеет. Но в 1932 году Тэйлору [2] длительным нагреванием борного ангидрида при 225° удалось получить его в кристаллическом виде с определенной точкой плавления при 294° . Этой работой, вероятно, воспользовался Б. В. Некрасов. Но откуда Фр. Эфрайм и авторы «Справочника химика» взяли точку плавления B_2O_3 1300 и 577° ? Эти цифры мы находим в весьма обширном английском издании Меллора — «Очерки неорганической химии» [3], а именно: Г. Квинке в 1868 году дал для B_2O_3 точку плавления 1300° , а Карнелли в 1878 году указал 577° как приблизительную точку плавления B_2O_3 . Итак, учебник общей химии Б. В. Некрасова 1945 года в этом случае оказался новее не только американского издания учебника Фр. Эфрайма, вышедшего в 1949 году, но и новее «Справочника химика» 1951 года.

Неправильным и еще неизжитым остается мнение, будто борная кислота является амфотерным соединением, на что как будто указывает существование борилметафосфата $BOPO_3$. Это соединение образуется взаимодействием ангидридов борной и фосфорной кислот в растворе весьма концентрированной уксусной кислоты в виде хорошо развитых кристаллов и при известных условиях может образовывать и гидраты. Но рентгенографическое исследование этого соединения [4] пока-

зывает, что в нем не имеется группы BO^+ ; его пространственная структура совпадает со структурой кристобаллита (разновидности SiO_2) с тем различием, что атомы Si в решетке кристобаллита поочередно заменены атомами В и Р. Это двойной окисел $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, который при воздействии воды распадается на борную и фосфорную кислоты. Амфотерность борной кислоты была бы доказана только в том случае, если в водном или каком-нибудь другом растворе могли бы образоваться положительно заряженные боросодержащие частицы. Но ни в воде, ни в других растворителях существование положительно заряженных боросодержащих ионов не обнаружено. Радиус атома трехвалентного бора (0,2 Å) в два раза меньше радиуса атома четырехвалентного кремния. Меньшему атому, как правило, соответствует большая кислотность: борная кислота много сильнее кремневой кислоты. Но про кремневую кислоту мы не говорим, что она амфотерна, тем менее оснований приписывать амфотерность борной кислоте.

Трехвалентный бор может образовать сложные или комплексные анионы только с фтором и кислородом, но не с хлором. Радиус отрицательного иона хлора слишком велик (1,81 Å), чтобы около такого маленького иона, каким является трехвалентный бор, могло координироваться больше трех ионов; треххлористый же бор — неэлектролит и легко разлагается водой. С фтором бор образует сравнительно сильную тетрафтороборную кислоту, анион которой $[\text{BF}_4]^-$ устойчив только в кислой среде. В нейтральной или щелочной среде этот анион разлагается, в особенности если присутствуют ионы магния и кальция, с которыми фтор образует труднорастворимые соединения. Это свойство аниона $[\text{BF}_4]^-$ распалось в присутствии ионов кальция даже в слабо кислой среде было использовано Я. А. Дегтеренко [5] для количественного анализа борфтористоводородного электролита. Поэтому в природе встречаются только соединения бора с кислородом в виде свободной борной кислоты, буры и разнообразных полиборатов магния и кальция, иногда вместе с натрием и калием.

Природные боратовые минералы магния и кальция, видимо, образовались при высыхании отделившихся от океана морей. Изучение генезиса природных боратов морского происхождения было начато Вант-Гоффом [6] в начале этого столетия. Вант-Гоффом и были получены первые синтетические бораты кальция и магния, идентичные с природными боратами. Но этими работами было только положено начало изучению природных боратов морского происхождения. Тридцать лет спустя, когда были открыты Индерские боратовые

перетворения, за изучение их взялся А. В. Николаев. Он повторил и значительно углубил работы Вант-Гоффа. Им было доказано, что Индерские боратовые минералы—морского происхождения, что первичными боратами из морской воды должны быть бораты магния, которые потом, под влиянием других солей, частично перешли в бораты кальция и натрия. А. В. Николаевым был разработан так называемый «полевой способ» исследования боратов, открыта и исследована сущность «боратовой перегруппировки», вместе с сотрудниками А. Г. Курнаковой (Челищевой), Н. М. Селивановой и др. синтезированы природные боратовые минералы и некоторое число искусственных боратов. На основе данных обезвоживания и взаимного перехода боратов друг в друга А. В. Николаевым даны предполагаемые структуры боратовых анионов. Результаты работ А. В. Николаева и его сотрудников изложены в его книге «Физико-химическое изучение природных боратов», изданной Академией наук СССР в 1947 году.

В 1946 году, когда в городе Риге еще не знали о работах А. В. Николаева с сотрудниками, в Институте химии Академии наук Латвийской ССР был запланирован синтез и исследование боратов тяжелых металлов из водных растворов. Если работы Вант-Гоффа и А. В. Николаева ставили главной целью выяснение условий образования природных боратов, т. е. главным образом боратов легких металлов — магния и кальция, в условиях более или менее соответствующих природным, то план Института химии Академии наук Латвийской ССР имел своей целью прежде всего синтез как таковой во всех возможных условиях и главным образом синтез тяжелых металлов. В основу этих синтезов был положен принцип [7], по которому разные полиборатовые анионы, точно так же, как анионы других изополисолей, могут образоваться в водных растворах только в определенных границах по шкале рН. Поэтому при кристаллизации бората рН раствора должно оставаться в известных границах. Этот принцип оказался плодотворным для синтеза боратов ряда двухвалентных металлов. Первыми были получены в кристаллическом виде тетраборат свинца и гексаборат марганца. Синтез боратов свинца и марганца из водных растворов был произведен в первую очередь потому, что оба эти бората упоминаются в технической литературе как вещества, употребляемые для варки олифы. Затем был получен ряд других кристаллических боратов двухвалентных металлов. Были разработаны методики получения боратов из водных растворов и получено около 20 новых соединений, улучшены синтезы уже известных соединений.



В итоге синтетических работ Вант-Гоффа, А. В. Николаева с сотрудниками и наших исследований доказано, что из водных растворов могут быть получены в кристаллическом виде не считая уже давно известные бораты щелочных металлов и аммония, бораты весьма разнообразного состава. По числу атомов бора в молекуле их можно разбить на следующие группы:

гексабораты типа $\text{MeB}_6\text{O}_{10} \cdot \text{aq}$, где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$;

гексабораты типа $\text{Me}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{aq}$, где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$;

тетрабораты типа $\text{MeB}_4\text{O}_7 \cdot \text{aq}$, где $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Ag}, \text{Cd}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4], [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]$;

дибораты типа $\text{MeB}_2\text{O}_4 \cdot \text{aq}$, где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ni}$;

комплексные бораты типа двойных солей $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{O} \times 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$;

комплексные бораты типа двойных солей $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{O} \times 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$.

В этот список не вошли бораты более сложного состава, например, $3\text{PbO} \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2(\text{NH}_4)_2 \times \text{B}_4\text{O}_7 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ и ряд природных минералов: калиборит $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, боронатрокальцит $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \times 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, пандермит $8\text{CaO} \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, ашарит $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные синтетически в лаборатории.

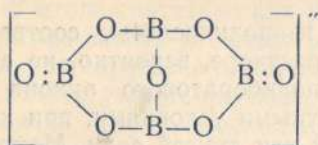
Но этим далеко не исчерпан вопрос о синтезе новых боратов. Синтез боратов тяжелых металлов начался недавно, и в этом направлении должны быть достигнуты новые успехи. Необходимо отметить, что среди синтезированных боратов нет еще боратов с трехвалентными катионами. А то, что и трехвалентные катионы реагируют с боратами, доказали М. Б. Шиголь и Н. Б. Бурчинская [8], получившие соединение $[\text{Fe}_2(\text{B}_4\text{O}_7)_3]$ пока в водном растворе и разработавшие на этом основании новый титрометрический метод количественного определения железа. По наблюдениям этих авторов, трехвалентный алюминий и хром тоже реагируют с тетраборатами в водном растворе. Выделение этих соединений в твердом виде есть только вопрос времени.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ БОРАТОВ

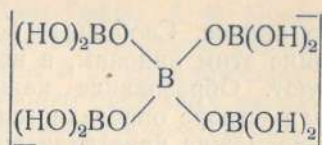
Из предыдущего обзора видно, что борная кислота с различными основаниями в водных растворах может образовывать ряд солей с одним до 20 и более атомами трехвалентного

ора и анионе. Свободные борные изополикислоты, соответствующие этим анионам, в водном растворе, вероятно, не существуют. Образование каждого полиборатowego аниона в водном растворе определяется известными условиями, при которых возможна кристаллизация той или другой соли. Можно считать, что в существовании в водном растворе многих полиборатowych анионов. Но если даже предположить, что многие полиборатowe анионы в водном растворе распадаются, то и тогда должны существовать определенные условия, при которых из меньших составных частей складывается тот или другой полиборатowy анион при кристаллизации твердой соли. Исследование поведения боратов в водных растворах методами электропроводности и криоскопии может осветить вопрос образования и распада полиборатowych анионов.

Вопросами строения полиборатowych анионов более подробно занимались Германс и Менцель. Германс [9] исследовал большое число органических соединений борной кислоты и бораты щелочных металлов. Он считает, что борная кислота может иметь две таутомерные формы, находящиеся в взаимном равновесии: обыкновенную $B(OH)_3$ и ациформу $\left[\begin{array}{c} HO \\ | \\ HO - B - OH \\ | \\ HO \end{array} \right] H$, где трехвалентный атом бора имеет координационное число 4. Обыкновенная форма способна образовывать эфиры с одновалентными спиртами, а ациформа — эфиры с основаниями. Из этих двух форм, по Германсу, складываются полиборатowe анионы таким образом, что валентность аниона равна числу четырехкоординированных атомов бора в анионе. Так, например, моноборат $\left[\begin{array}{c} H-O \\ | \\ H-O \end{array} \right] B \left\langle \begin{array}{c} C-H \\ | \\ O-H \end{array} \right\rangle$, переходя в димерную форму $\left[\begin{array}{c} H-O \\ | \\ H-O \end{array} \right] B \left\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \right\rangle B \left\langle \begin{array}{c} O-H \\ | \\ O-H \end{array} \right\rangle$, где анион двухвалентен, образует характерную группу $\left\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \right\rangle B \left\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \right\rangle B \left\langle \begin{array}{c} O-H \\ | \\ O-H \end{array} \right\rangle$, где оба четырехкоординированных атома бора связаны между собой посредством двух атомов кислорода. При удалении конституционной воды вместо двух гидроксильных групп у четырехкоординированных атомов бора остается атом кислорода, который, по Германсу, занимает два координационных места. Следуя этому правилу, Германс дает структуры обезвоженного двухвалентного тетрабората и четырехвалентного пентабората калия



Обезвоженный тетраборат
 $\text{B}_4\text{O}_7^{4-}$



Пентаборат калия
 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Пользуясь правилом Германса, — валентность аниона равна числу четырехкоординированных атомов бора в полиборатом анионе, — действительно можно сочинить предполагаемые структуры не только для боратов щелочных металлов, но также и для большинства боратовых минералов кальция и магния.

Менцель [10] в обширной работе, охватывающей 4 публикации, пытался выяснить распад полиборатов в водном растворе, определить размеры и зарядность частиц методами электропроводности и криоскопии. Он исследовал бораты и пербораты лития, натрия и калия в водных растворах. На основании опытных данных он приходит к заключению, что тетрабораты $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ даже в разбавленных 0,075 и 0,15 мольных растворах представляют тройные электролиты, т. е. распадаются на двухвалентный ион тетрабората $\text{B}_4\text{O}_7^{4-}$ и два одновалентных катиона Me^+ ; но пентабораты MeB_5O_8 даже в присутствии большого количества борной кислоты распадаются на низшие бораты и свободную борную кислоту. Далее Менцель, принимая в расчет ход обезвоживания, дает структурные формулы некоторых гидратов низших боратов и перборатов. Он пользуется приемами Германса и распространяет их и на структуры природных боратовых минералов.

Оба исследователя — Германс и Менцель, давшие много ценного опытного материала, совершенно игнорировали бораты кальция и магния, встречаемые в природе и получаемые синтетически по известной в то время рецептуре Вант-Гоффа.

Новый, весьма ценный и обширный материал по структуре боратов дал А. В. Николаев в своем труде «Физико-химическое исследование природных боратов» в 1947 году. У Германса и Менцеля объектами исследования были только бораты одновалентных катионов, легко растворимые в воде и образующие сравнительно простые полибораты. А. В. Николаев исследовал природные и синтетические боратовые минералы магния и кальция, включающие в некоторых случаях также натрий и калий. Эти природные бораты представляют все разнообразие полиборатовых анионов, в большинстве

случаев не встречаемых у боратов одновалентных катионов. В основу своих структур А. В. Николаев кладет рентгенографически доказанный Захариасеном плоский, почти равносторонний треугольник ортоборной кислоты BO_3^3- . — В случае полиборатовых анионов получаются замкнутые или открытые цепи, в которых атомы бора и кислорода чередуются. При составлении группировок полиборатовых анионов А. В. Николаевым был учтен и использован весьма богатый опытный материал, полученный физико-химическим исследованием полиборатов: ходом обезвоживания, поведением при нагревании и переходом одних полиборатов в другие при соответствующих условиях. Для дибората у А. В. Николаева группировка атомов бора и кислорода та же, что у Германса и Менцеля, т. е. два атома бора, связанные между собой посредством двух атомов кислорода



Но для тетрабората А. В. Николаев уже предвидит изомерию, представленную тремя различными структурами, причем получаются двух-, четырех- и шестивалентные анионы тетрабората. А. В. Николаев весьма обстоятельно трактует гидратацию анионов на основании кривых нагревания, причем в структурах для гидратированных полиборатовых анионов большую роль играют водородные связи, образующие замкнутые цепи. Такие водородные связи были доказаны Захариасеном рентгенографическим анализом структуры твердой борной кислоты. Таким образом, А. В. Николаеву действительно удалось удовлетворительно объяснить главные свойства полиборатов, поведение их при обезвоживании и взаимные превращения при соответствующих условиях.

Необходимо еще отметить различие взглядов на валентность полиборатовых анионов у Германса и Менцеля, с одной и А. В. Николаева — с другой стороны. Германс и Менцель задаются определенной валентностью аниона и в зависимости от валентности предвидят структуру с числом четырехкоординированных атомов бора, равным валентности аниона. А. В. Николаев, напротив, вообще не пользуется четырехкоординированным атомом бора, а руководствуется только поведением известных полиборатов при обезвоживании и взаимных

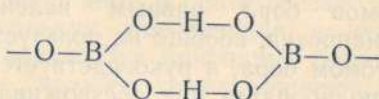
превращениях, предвидит изомерию. При этом у него получаются полиборатовые анионы с различной валентностью при одном и том же числе атомов бора в анионе.

О структурах полиборатов в 1949 году в зарубежной печати появилась обширная работа Г. Карпени [11]. Автор обращает главное внимание на структуру гидратированных полиборатов и на распад их в водном растворе. О работе А. В. Николаева он не знает; собственных опытных данных у него нет. Он основывается на опытных данных других исследователей, толкуя их по-своему. Он отвергает доктрину Германса о четырехкоординированном атоме бора и в своих структурах обходится обычным трехвалентным атомом бора. Но эти структуры не представляют ничего оригинального. Оригинальным является предположение автора о том, что в водных растворах могут существовать только два боратовых аниона: моноборат и пентаборат, находящиеся во взаимном равновесии и способные переходить один в другой, причем пентаборат у него двухвалентен

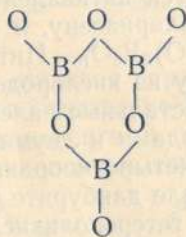


Такой двухвалентный пентаборат действительно может быть получен в виде калиевой соли при температуре около 130° . Но при более низких температурах пентабораты щелочных металлов и аммония кристаллизуются одновалентными. Впрочем, валентность пентаборатов различными авторами толкуется различно, как это увидим ниже.

Рентгенографическое исследование боратов, конечно, лучше всех методов может выяснить их структуру. Но в этой области пока сделано очень мало. Пространственные структуры борной кислоты, обезвоженных метаборатов натрия и калия, обезвоженного дибората кальция и четырехводного пентабората калия дал Захариасен [12]. Строительным элементом кристаллической борной кислоты является плоский, почти равносторонний треугольник BO_3^{3-} ; такие треугольники через водородные связи объединяются в шестиугольники с двумя атомами бора и четырьмя атомами кислорода, причем соседние атомы кислорода связаны между собой водородным атомом:

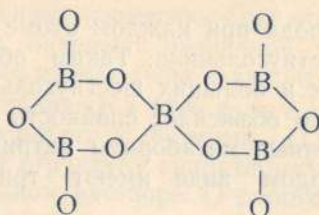


Третий атом кислорода при каждом атоме бора входит в состав сложного шестиугольника. Таким образом, получается сеть плоских малых и больших шестиугольников. Такое плоское строение хорошо объясняет спайность кристаллов борной кислоты. Обезвоженные метабораты натрия и калия, по Захариасену, в твердом виде имеют тримерную структуру $Me_3B_3O_6$:



И в этой структуре имеется шестиугольник, в котором чередуются три атома бора с тремя атомами кислорода. Третий атом кислорода при каждом атоме бора образует связь с атомами натрия или калия. Интересно, что в пространственной структуре метаборатов натрия и калия оба эти катиона окружены семью кислородными атомами, хотя в других кристаллических решетках натрия окружен шестью, а больший калий — восемью атомами кислорода. В сплавленном диборате кальция анион $B_2O_4^{2-}$ образует непрерывную цепь, в которой зигзагами чередуются атомы бора и кислорода. Третий атом кислорода при каждом атоме бора образует ответвление от цепи и связывает атом кальция. Но таково строение обезвоженных метаборатов натрия и калия и дибората кальция; строение гидратов еще не изучено.

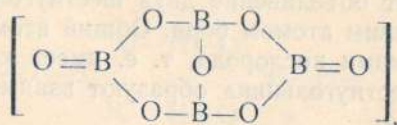
Пентаборат калия изучен Захариасеном в виде тетрагидрата $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$. Эту соль часто пишут в димерной форме $K_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$. По пространственной структуре трансляционную группу составляет пентавалентный анион $B_5O_{10}^{5-}$, который представляет объединение двух шестиугольников метабората с одним общим атомом бора. Общий атом бора соединен с четырьмя атомами кислорода, т. е. имеет координационное число 4. Оба шестиугольника образуют взаимно перпендикулярные плоскости:



Таким образом получается пятивалентный анион пентабората $B_5O_{10}^{5-}$, который, по Захариасену, в гидратированной форме имеет строение $KH_2(H_3O)_2B_5O_{10}$. Интересно, что ион калия присоединяется к одному из кислородов у четырехкоординированного атома бора, а остальные валентности пентабората насыщаются двумя водородами и двумя ионами оксония. Необходимо отметить, что четырехкоординированный атом бора обнаружен еще в минерале данбурите $CaB_2Si_2O_8$ и в комплексных борвольфрамовых гетерополикислотах.

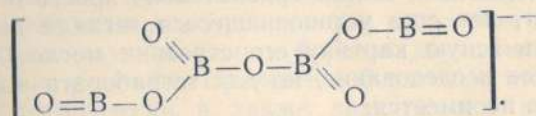
Вопрос о строении полиборатовых анионов не исчерпывается составлением одной какой-нибудь структуры для каждого аниона в отдельности. Возможна и изомерия анионов. Такой случай изомерии уже открыли М. Г. Валяшко и А. И. Спиригина [13] на примере калиборита $K_2Mg_4B_{22}O_{38} \cdot 18H_2O$. Природный калиборит при действии на него воды и водных растворов дает ашарит $Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$; в этом калиборите атомы магния должны стоять по соседству. Искусственный, полученный в лаборатории калиборит при тех же условиях ашарита не дает. В этом калиборите атомы магния находятся далеко друг от друга на концах цепи атомов бора. Таких случаев изомерии, вероятно, будет много.

Чтобы охарактеризовать различные взгляды на строение боратовых анионов, возьмем для примера структуру самого известного бората — буры, т. е. тетрабората $B_4O_7^{2-}$. Этот анион, по сравнению с многими другими полиборатами, не очень сложного состава, однако различные авторы дают ему различную структуру. Германс [9] на основании принципа, по которому валентность боратового аниона равна числу четырехкоординированных атомов бора, представляет тетраборат в следующем виде:

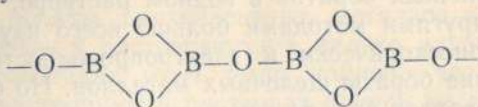


где у крайних атомов бора кислород с двойной связью занимает два координационных места (т. е. при гидратации превращается в две гидроксильные группы).

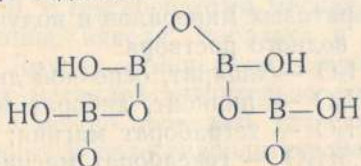
Менцель [10], придерживаясь того же принципа, кроме структуры Германса, предвидит еще изомерную форму, где оба средних атома бора представляют четырехкоординированные атомы:



А. В. Николаев [14] не задается определенной валентностью аниона и не пользуется четырехкоординированным атомом бора. Обыкновенный двухвалентный тетраборат, по А. В. Николаеву, получается объединением двух колец дибората:

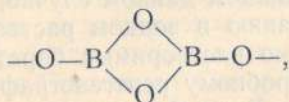


Г. Карпени [11] тоже не пользуется четырехкоординированным атомом бора; структуру двухвалентного тетрабората он изображает в виде подковы:



Но так как такой анион был бы мало устойчив, то он предлагает формулу удвоить, чтобы получилась кольцеобразная структура. На этом основании формулу буры он пишет как октаборат $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_{14} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Большинство авторов при изображении структур полиборатных анионов пользуется группой



где два атома бора связаны между собой двумя общими атомами кислорода. Такая структура встретила ряд возражений. Минералог Вл. Соболев [15] указывает, что полибораты по многим свойствам похожи на полисиликаты. Структуры же



силикатов рентгенографически хорошо исследованы и в них такой группировки нет. Поэтому надо полагать, что для боратов такая структура сомнительна. С другой стороны, Уэллс [16] считает эту группировку мало вероятной, так как при этом должно происходить значительное отклонение углов кристаллических связей от их обычной величины, близкой к 150° .

Итак, даже для такого сравнительно простого аниона, как тетраборат, нет еще установившегося взгляда на его структуру. Дать ясную картину его строения могло бы рентгенографическое исследование, но для тетрабората этого исследования еще не имеется.

ДАЛЬНЕЙШИЕ ЗАДАЧИ

Как видно, нет еще общепринятого взгляда на образование и распад различных боратов в водном растворе. Рентгенографическим и другими методами больше всего изучен пентаборат калия; криоскопически и электропроводностью частично изучены низшие бораты щелочных металлов. Но бораты двухвалентных металлов еще не изучались в водном растворе. Некоторые элементы в зависимости от условий синтеза могут образовывать целый ряд различных боратов. Для магния, например, известны следующие соединения, встречающиеся в природе в виде боратовых минералов и получаемые в кристаллическом виде из водного раствора:

- 1) $Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$ — ашарит, основной диборат магния;
- 2) $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$ — пинноит, диборат магния;
- 3) $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ — тетраборат магния;
- 4) $MgB_6O_{10} \cdot 7,5H_2O$ — гексаборат магния;
- 5) $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ — гидроборацит, гексаборат магния-кальция;
- 6) $K_2Mg_4B_{22}O_{38} \cdot 18H_2O$ — калиборит.

Ясно, что образование каждого из этих боратов обусловлено теми частицами или ионами, из которых при кристаллизации складывается тот или другой боратовый анион. Но какие это частицы в каждом данном случае, этого мы еще точно не знаем. Исследованию в водном растворе до сих пор подвергались лишь легко растворимые бораты щелочных металлов и аммония, подробному рентгенографическому исследованию не подвергалась даже бура — главный борат, применяемый в народном хозяйстве.

Главная проблема химии боратов — найти способ извлечения борной кислоты из низкопроцентных ее растворов, в которых вместе с малым количеством борной кислоты нахо-

нители значительное количество различных солей. Эта проблема может быть разрешена или осаждением борной кислоты в виде какого-нибудь малорастворимого бората, или адсорбцией на активных веществах, или же избирательным ионным обменом с различными ионитами. Но каков бы ни был способ навлечения, для сознательной целеустремленной работы необходимо знать, какие ионы или молекулы взаимодействуют с осаждающим реагентом, адсорбирующим веществом или ионитом. Необходимо изучить распад боратов двухвалентных металлов в водном растворе. Природные боратовые минералы и получаемые синтетически, а также значительное количество синтезированных в последние годы боратов тяжелых металлов представляют богатый материал для такого изучения.

Причиной того, что до сих пор не изучалось поведение в водном растворе давно известных боратов магния и кальция, было то, что бораты двухвалентных металлов в воде весьма мало растворимы и растворяются с далеко идущим разложением. Но в последние годы было найдено, что все бораты значительно растворимы в растворах борной кислоты. Присутствие борной кислоты как весьма слабого электролита не мешает исследованию ни электропроводностью, ни криоскопическим методом. Конечно, это будет возможно только с высшими боратами, например, с гексаборатами магния, кальция, стронция, бария, марганца, никеля, кобальта и с тетраборатами свинца и серебра. Другие, низшие бораты, например, дибораты щелочно-земельных металлов значительно растворимы в чистой воде. И с ними можно проделать такие же исследования, но учитывая величину и роль гидролитического распада.

Особое значение имеет рентгенографическое исследование структуры кристаллических боратов. Из пространственной структуры можно будет заключить о распаде на ионы и нейтральные молекулы того или иного полибората. Рентгенографические исследования необходимо начать с простейших боратов, например с диборатов двухвалентных металлов.

В заключение необходимо указать еще на одну проблему химии боратов. Борная кислота и бура встречаются не только в водах соляных озер, воды которых уже изучены, но и во многих буровых водах Советского Союза, например в Баку, Челекене, в небольшом количестве в Латвии. Чтобы распознать и учесть все природные боратовые ресурсы, необходимо исследовать буровые воды на содержание в них соединений бора, а в случае нахождения в них практически используемых количеств бора — разработать технологию добычи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика, I, 157, 1951.
2. N. W. Taylor. Chem. Zentrbl. I, 2512, 1934.
3. J. W. Mellor. Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry, V, 42, 1924.
4. G. Schulze. Chem. Zentrbl. I, 2250, 1934.
5. Я. А. Дегтяренко. Определение бора в свинцовом борфтористоводородном электролите. «Заводская лаборатория», 31, 10, 1187, 1953.
6. Я. Г. Вант-Гофф. Океанические соляные отложения. Перевод немецкого под ред. А. В. Николаева, 1936.
7. ИАН, ОХН, 5, 1948.
8. М. Б. Щиголь и Н. Б. Бурчинская. Количественное определение трехвалентного железа при помощи тетрабората. Журнал аналитической химии, VIII, вып. 5, 289, 1952.
9. P. H. Hermans. Z. anorg. Chemie, 142, 83, 1925.
10. H. Menzel. Z. anorg. Chemie. 164, 22, 1927; 166, 90, 1927; 221, 1935; 245, 157, 1940.
11. G. Carpeni. Bul. Soc. Chimique de France, 344, 1949.
12. W. H. Zachariassen. Z. Kristallogr. 78, 289, 1931; 88, 150, 1934. Journal of Chemical Physics, 5, 919, 1937.
13. М. Г. Валяшко и А. И. Спирягина. О действии на калибрит воды и водных растворов. Записки Всесоюзного минералогического общества, ч. XXX, 3, 182, 1951.
14. А. В. Николаев. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР, 1947, стр. 202.
15. В. Л. Соболев. Общие вопросы структуры боратов. Минералогический сборник Львовского геологического общества, 3, 228, 1949.
16. А. Ф. Уэллс. Строение неорганических веществ, ИЛ, 1948, стр. 565.

Г. К. Года и А. Д. Кешан

СИНТЕЗЫ БОРАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Бор не принадлежит ни к редким, ни к недавно открытым элементам. Однако число хорошо известных соединений бора невелико. В первую очередь это относится к солям борной кислоты — боратам. Это объясняется тем, что при синтезе боратов неприменимы те способы, которыми синтезируют соли других кислот.

В процессе работы в нашей лаборатории над синтезом боратов нам удалось установить, что приготовление чистых кристаллических боратов не так уж сложно, если созданы благоприятные для их образования условия. Поэтому для успешного синтеза необходимо было сперва разработать общие принципы синтеза боратов. После этого приготовление новых соединений не представляло особых трудностей.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БОРАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

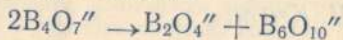
Борная кислота, как и многие слабые кислоты, имеет склонность к образованию сложных анионов. Д. И. Менделеев [1] характеризует это свойство следующим образом: «Из этих отношений очевидно, что слабые кислоты столь же охотно и легко образуют кислые соли, т. е. содержат много кислотного окисла, как слабые основания дают основные соли».

Строение боратиона меняется в зависимости от рН раствора. Диборатион $B_2O_4^{2-}$ существует только в сильно щелочных растворах. При возрастании концентрации водородных ионов возрастает количество атомов бора в анионе, образуются анионы с 4, 6, 8, 10 и более атомами бора.

При смешивании растворов буры и хлористого кальция в эквивалентных отношениях, после двойного обмена получается не тетраборат кальция $CaB_4O_7 \cdot aq$, а некристаллический осадок с примерной формулой $CaO \cdot 1,6B_2O_3 \cdot 4,5H_2O$. Осадок, таким образом, менее кислый, чем исходное вещество — бура.

В осадке находится диборат кальция вместе с каким-то более кислым боратом, очевидно, гексаборатом. Жидкая фаза более кисла, чем бура, и, помимо аниона тетрабората, содержит анион гексабората.

Из этого можно сделать вывод, что в водном растворе анион тетрабората разлагается. Разложение можно охарактеризовать следующим уравнением:



В растворе находятся все три полиборатовых аниона. Если к такому раствору прибавить какую-нибудь растворимую соль кальция, то в нем происходят труднодефинируемые явления. Ионы кальция встречаются не менее чем с тремя разными полиборатовыми анионами. Который из этих анионов будет осаждаться с ионами кальция, зависит, с одной стороны, от растворимости соответствующего бората кальция, а с другой, — от концентрации отдельных полиборатовых анионов, находящихся в растворе.

Обстоятельства осложняются еще и тем, что во время осаждения взаимоотношения концентраций полиборатионов могут меняться. Это весьма вероятно, так как бораты легко образуют пересыщенные растворы: осаждение боратов, таким образом происходит не со скоростью ионных реакций. Такими приблизительно представляются нам явления, происходящие при прямом осаждении боратов. Эти процессы настолько сложны, что образование одного определенного химического соединения является мало вероятным. Поэтому при синтезе боратов необходимо создать условия, которые ограничили бы возможность перехода одного полиборатового аниона в другой. Это вполне удается, если тщательно следить за тем, чтобы во время осаждения рН менялось в узких границах.

Впервые на это обстоятельство указал А. Д. Кешан [2], он отметил, что при синтезе боратов рН раствора не изменяется. Этот принцип дал возможность получить путем синтеза большое число новых, до сих пор неизвестных боратов и улучшить способы приготовления в чистом кристаллическом виде ряда других боратов, которые раньше в чистом виде не были известны.

Руководствуясь принципом постоянства рН при синтезе боратов из водных растворов, скорость кристаллизации боратов можно повысить настолько, что окажется возможным процесс кристаллизации, длившийся до сих пор недели и даже месяцы, сократить до нескольких дней, а в некоторых случаях и до нескольких часов.

Исходя из того же принципа постоянства рН, установлено, что при одинаковых внешних условиях (температура, присутствие посторонних ионов и затравок и др.) факторы, которые определяют синтез боратов, зависят главным образом от следующих трех обстоятельств:

- 1) состава осаждающего бората;
- 2) количественного соотношения исходных веществ;
- 3) концентрации исходных веществ.

Раньше первое обстоятельство считалось главным при синтезе боратов. В процессе наших работ выяснилось, что оно имеет хотя и важное, но лишь ориентировочное значение.

Гораздо большее значение имеет количественное соотношение исходных веществ. При реакции тетрабората натрия, например, с хлористым кальцием, в жидкой фазе вместо иона тетрабората образуется ион хлора. Этот переход связан с уменьшением рН. А для определенного бората обязательно нужно определенное рН в жидкой фазе. Этого можно достигнуть с помощью буферов. Самым лучшим буфером при синтезе боратов является сам борат. Для этого при осаждении боратов растворимый борат надо брать в избытке. Часть бората осаждается, другая часть поддерживает в жидкой фазе рН постоянным.

На количественное соотношение исходных веществ долгое время не обращали должного внимания. Незнание этого обстоятельства сильно затрудняло синтез отдельных боратов и тормозило разработку общих способов получения кристаллических боратов из водных растворов.

Анионы, содержащие несколько атомов бора, существенно отличаются от других анионов, для которых обычно состав твердой фазы не зависит от отношения количеств исходных веществ. Так, например, при осаждении серебра хлористым натрием в твердой фазе всегда будет хлористое серебро, независимо от того, что взято в избытке: соль серебра или хлористый натрий. Изменение рН жидкой фазы здесь не имеет значения.

Третий фактор, имеющий важное значение при синтезе боратов, это подбор подходящих концентраций исходных веществ. Следует учитывать два противоположных явления: склонность боратов гидролизаться и свойство боратов поглощать из раствора борный ангидрид или борную кислоту.

А. В. Николаев [3] исследовал воздействие воды на природные бораты кальция и магния и нашел, что эти бораты даже при комнатной температуре в чистой воде гидролизуются, о чем свидетельствуют анализы жидких фаз.

В жидкой фазе отношение $\frac{B_2O_3}{CaO}$ или $\frac{B_2O_3}{MgO}$ гораздо больше, чем во взятом минерале.

При равновесии это отношение может удвоиться, а в отдельных случаях увеличиться еще больше. Повышение борного ангидрида в составе жидкой фазы обуславливает понижение содержания борного ангидрида в твердой фазе. Полученные равновесные растворы могут оказаться пересыщенными относительно других боратов. Так, например, от «насыщенного» раствора калиборита $K_2O \cdot 4MgO \cdot 11B_2O_3 \cdot 18H_2O$ А. И. Спиригина [4] синтезировала курнаковит $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$. Слишком сильное разбавление при синтезе боратов может быть причиной образования сильно основных боратов.

Противоположное этому явление — повышение отношения кислотной к основной части вследствие адсорбции. Синтезируя бораты с отношением кислоты к основаниям как 1,5, можно легко получить соединение с отношением 1,6 и более. Следует отметить, что гексаборат кальция может адсорбировать борный ангидрид до отношения 5 и выше.

Необходимо отметить, что в некоторых случаях отклонение отношения кислоты к основанию вследствие гидролиза или адсорбции не влияет на форму кристаллов. Только химический анализ показывает, что происходит одно из этих явлений, хотя в микроскопе видны только характерные кристаллы одного соединения без посторонних включений.

Таким образом, при определении условий синтеза новых боратов следует учитывать и варьировать указанные три условия.

Отклонение от этих условий, которые при синтезе боратов имеют столь большое значение, может препятствовать образованию кристаллических боратов, в связи с чем создается неправильное впечатление, будто у боратов очень незначительна склонность к образованию кристаллов, хотя в природе большинство боратов встречается именно в виде хорошо развитых кристаллов.

БОРАТЫ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Из боратов щелочно-земельных металлов в последнее время исследованы только бораты кальция. Литературные сведения о боратах стронция и бария устарели. Нам удалось выработать и уточнить способы синтеза диборатов и гексаборатов щелочно-земельных металлов. Сууществование тетраборатов и

октаборатов этих металлов нам пока не удалось доказать синтетами. Кроме того, нами найдены некоторые комплексные бораты щелочно-земельных металлов.

ДИБОРАТЫ

Самыми основными боратами щелочно-земельных металлов, образующимися в водных растворах, являются дибораты, например: диборат кальция $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

До сих пор чистый диборат кальция получен только один раз. Исследуя систему $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° , А. В. Николаев и А. Г. Челищева [5] по истечении 36 дней получили в небольшом количестве гексагидрат дибората кальция. Вещество было чистое, не содержало гидроокиси кальция.

Исследуя систему $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, те же авторы [6] получили неизвестный до того времени тетрагидрат $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизуется в виде длинных игольчатых кристаллов. Вант-Гофф [7] рекомендует синтезировать диборат кальция из хлористого кальция, гидроокиси кальция и борной кислоты.

Однако при многократном повторении этого синтеза нам не удалось получить чистого дибората. В микроскопе были видны отдельные шестиугольные кристаллы дибората кальция, но среди них была аморфная масса. Химический анализ дал на 1 CaO лишь $0,79 - 0,98 \text{ B}_2\text{O}_3$.

А. В. Николаев [8] синтезировал диборат кальция из борной кислоты, растворенной в растворе хлористого натрия и окиси кальция. Некристаллические вначале осадки становятся кристаллическими по истечении 12 дней.

Чтобы определить условия образования дибората кальция [9] из водных растворов, мы исследовали систему $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaOH}$ при комнатной температуре. Концентрацию этих веществ можно менять в широких пределах, ибо они хорошо растворяются, включая буру, которая в присутствии щелочи превращается в хорошо растворимый диборат натрия.

После сливания раствора хлористого кальция и бората натрия во всех случаях вначале образуется белый объемистый некристаллический осадок. В зависимости от соотношения взятых веществ, иногда осадок сначала уплотнялся, а потом превращался в кристаллы. Образование кристаллов начинается одновременно в нескольких точках. В микроскопе видны отдельные кристаллы рядом с некристаллической массой, которая постепенно исчезает. Сразу же после сливания растворов

в микроскопе видны только аморфные осадки. Через 15 минут уже видны некоторые кристаллы дибората кальция, которые находятся в аморфной массе. Спустя полчаса количество кристаллов возрастает, а аморфная масса становится меньше. Через два часа в микроскопе видны только кристаллы дибората кальция, а аморфная масса полностью исчезает.

Осадок, сильно отличающийся по своему химическому составу от дибората, не превращался в кристаллы.

При определении условий образования дибората кальция мы меняли отношение $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$ в пределах от 0,4 до 1,33

Образование дибората происходило при отношении $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$ между 0,5 и 1,0. Вне этих пределов чистый диборат не получался. По этому рецепту кристаллический диборат кальция получается в течение нескольких часов в виде шестигранных кристаллов. Даже без применения специальных приемов по выращиванию больших кристаллов легко получить кристаллы дибората кальция величиною до 2 мм.

Переход аморфной массы в кристаллы происходит лишь при комнатной температуре. При 60° образование кристаллов не наблюдалось.

Полученные препараты дибората кальция строго отвечают формуле $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$.

Диборат стронция

Для установления условий образования дибората стронция [10, 11] исследовалась система $Sr(NO_3)_2 - Na_2B_4O_7 - NaOH$, значение отношения $B_2O_3 : Na_2O$ и влияние избытка. В противоположность диборату кальция, диборат стронция образуется лишь при употреблении дибората натрия. Если вместо дибората натрия брать более кислый борат натрия, то получается смесь нескольких боратов стронция. Если для осаждения стронция брать борат натрия, который немного щелочнее, чем диборат, получают такие же по виду кристаллы дибората стронция. Однако химический анализ показал, что на один моль окиси стронция приходится лишь 0,96—0,98 моля борного ангидрида. Это указывает на то, что гидроокись стронция, повидимому, имеет большое стремление проникать в решетку дибората стронция. Здесь снова подтвердилось правило о том, что избыток боратионов необходим для успешного синтеза дибората стронция. Диборат стронция кристаллизуется в

форме продолговатых призм, а не в виде шестигранных кристаллов, как диборат кальция.

Диборат бария

Диборат бария [12] $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ получается, как и бораты кальция и стронция, из хлористого бария и дибората натрия. Процесс кристаллизации прекращается, если pH раствора падает ниже 11.

Падению pH раствора ниже 11 можно воспрепятствовать введением в раствор с самого начала избытка едкого натрия.

Так как гидроокись бария хорошо растворяется в воде, то ее можно использовать для синтеза дибората бария. Мало-растворимый в воде гексаборат бария сравнительно легко растворим в гидроокиси бария, причем при комнатной температуре получается пересыщенный раствор, из которого кристаллизуется диборат бария в виде хорошо развитых призм.

То же самое соединение получается при воздействии борной кислоты на гидроокись бария при условии, чтобы pH раствора не падало ниже 11.

Некоторое различие в синтезах диборатов Ca, Sr, Ba объясняется различной растворимостью их гидроокисей. При синтезе дибората Ca надо остерегаться большого избытка щелочи, чтобы малорастворимая $Ca(OH)_2$ не загрязнила препарата; при стронции такое загрязнение менее вероятно, а при барии вовсе не наблюдается.

ГЕКСАБОРАТЫ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Для получения гексаборатов существуют четыре различных способа:

- 1) растворение карбонатов в растворе борной кислоты;
- 2) присоединения борной кислоты к более основным боратам;
- 3) осаждение гексаборатов смесью буры и борной кислоты;
- 4) вытеснение уксусной кислоты борной кислотой из ацетатов.

Все эти способы дают гексабораты в виде игольчатых кристаллов, но при этом не всегда получаются чистые вещества.

Все три гексабората имеют склонность адсорбировать борную кислоту; поэтому некоторые авторы делали ошибочный вывод, что у названных металлов существуют еще более кислые бораты: октабораты и декабораты. Нашими исследова-

ниями существование у этих металлов более кислых боратов, чем гексабораты, не подтвердилось. Карбонаты кальция, стронция и бария растворяются в кислотах, в том числе также и в борной кислоте, особенно при нагревании. В микроскопе видны игольчатые кристаллы гексаборатов. Удалить полностью угольную кислоту все-таки трудно. Химический анализ всегда дает некоторое содержание карбонатов. Поэтому этот способ, как показали наши опыты, мало пригоден для синтеза чистых гексаборатов этих металлов.

Способ синтеза гексаборатов из низших боратов присоединением борной кислоты применил уже Вант-Гофф [7] для синтеза гексабората кальция из дибората. В нашей лаборатории этот метод проверялся при синтезе гексабората стронция. В чистой воде диборат стронция гидролизует, а в борной кислоте присоединяется борная кислота и образуется гексаборат стронция. Но гексаборат стронция имеет склонность адсорбировать борную кислоту, и поэтому получается препарат с повышенным содержанием бора.

Эти операции можно объединить в одну, осаждая растворимые соли кальция, стронция или бария смесью буры и борной кислоты. Вначале аморфные осадки переходят в течение нескольких недель в кристаллы и образуются сферолиты. Этот способ проверялся для всех трех металлов. Осадки отвечают формулам. Образуются пятиводные гексабораты кальция и стронция и четырехводный гексаборат бария.

Синтез гексаборатов кальция, стронция и бария осуществляется в короткий срок и с верными результатами, если борной кислотой вытеснить из ацетатов уксусную кислоту. Этот метод синтеза боратов разработан А. Д. Кешаном [13].

Преимущество метода состоит в том, что синтез происходит в гомогенной среде, так как ацетаты хорошо растворяются. Этот способ применим и для синтеза боратов некоторых других металлов. В водном растворе создаются две равновесные системы: ацетат-уксусная кислота и борат-борная кислота; обе системы находятся во взаимном равновесии. При нагревании уксусная кислота улетучивается, одновременно с этим повышается концентрация бората. Поэтому и кристаллы в данном случае получаются больших размеров, чем при синтезе другими способами. Другим преимуществом способа является почти постоянное рН при протекании процесса.

Для синтеза гексаборатов кальция, стронция и бария на одну молекулу ацетата теоретически следует взять шесть молекул борной кислоты. При опытах все-таки приходилось брать

немного менее борной кислоты. Часто получались препараты с большим содержанием B_2O_3 , чем в гексаборате, вследствие адсорбции H_3BO_3 . Так, например, смесь молекулы ацетата кальция и 6 молекул борной кислоты дала соединение $CaO \cdot 5,33B_2O_3 \cdot 12,4H_2O$. В микроскопе были видны только иголки гексабората кальция, а шестигранники борной кислоты не были видны; вещество, таким образом, не представляет собой механической смеси между борной кислотой и гексаборатом кальция.

Препарат с формулой $CaO \cdot 5,33B_2O_3 \cdot 12,4H_2O$ все-таки можно легко освободить от излишней борной кислоты, взбалтывая его с водой. Препараты взбалтывались в течение 10 часов с разными объемами воды, и всегда получались вещества с отношением 3.

Все это было использовано для разработки способа получения кристаллических гексаборатов кальция, стронция и бария по ацетатному методу [14, 15].

ДВОЙНЫЕ БОРАТЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В природе известны два двойных бората кальция и магния: гидроборатит и индероборит и один борат натрия и кальция — боронатрокальцит. Двойные бораты кальция с другими одновалентными катионами в природе не встречаются и до сих пор искусственно не были приготовлены. Двойные бораты стронция и бария также до сих пор не известны.

БОРОНАТРОКАЛЬЦИТ

А. Г. Курнакова и А. В. Николаев [16] нашли, что боронатрокальцит единственный борат натрия и кальция, образующийся в системе $Na_2O-CaO-B_2O_3-H_2O$ при 25° .

Если к раствору хлористого кальция прибавить раствор буры в избытке — на одну молекулу хлористого кальция не менее пяти молекул буры, то в начале аморфные осадки кристаллизуются и образуют иголки, которые являются боронатрокальцитом — $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3$. Кристаллизация потребовала нескольких недель. Нам удалось ускорить кристаллизацию: вместо буры надо брать более основной борат натрия, который легко готовится из буры и едкого натра. Так как у боронатрокальцита отношение $\frac{B_2O_3}{Na_2O} = 1,67$, то для синтеза боронатрокальцита лучше всего использовать борат натрия с

отношением приблизительно $\frac{H_2O_3}{Na_2O} = 1,7$. Получается хорошо выли на один моль $CaCl_2$ брать смесь трех молей буры и одного моля едкого натра. На следующий день осадок уже целиком кристаллический.

При исследовании боратов стронция найден аналог боронатрокальцита — боронатростронцит, который также имеет игольчатые кристаллы. Это новое вещество образуется при таких же условиях, как боронатрокальцит.

ДВОЙНЫЕ ОКТАБОРАТЫ

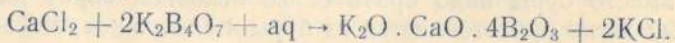
Тетрабораты типа $CaB_4O_7 \cdot aq$ нам не удалось получить. Но вместо этого были приготовлены двойные бораты с отношением $\frac{B_2O_3}{RO} = 2$, т. е. с тем же отношением, что и тетраборат кальция. Эти бораты можно рассматривать как соединения двух тетраборатов — тетрабората щелочно-земельного металла и тетраборатов калия или аммония [17].

Кристаллический, определенного состава октаборат калия и кальция — $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ — легко образуется из хлористого кальция и тетрабората калия, если последнее вещество взято в большом избытке. Вместо тетрабората калия можно брать соответствующие количества едкого калия и борной кислоты.

Для выяснения условий образования бората калия и кальция проводилась серия опытов, при которых на одну молекулу хлористого кальция бралось от одной до девяти молекул тетрабората калия.

Эта серия опытов наглядно подтверждает вышеупомянутое значение соотношения веществ, вступающих в реакцию при образовании боратов.

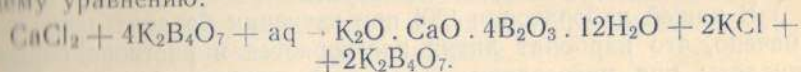
Молекула бората калия и кальция содержит на один атом кальция и два атома калия восемь атомов бора. Таким образом, можно было бы ожидать, что для образования этого бората достаточно одной молекулы хлористого кальция и двух молекул тетрабората калия и что реакция будет протекать по следующему уравнению:



Но в результате получается не ожидаемый борат, а осадок с формулой $CaO \cdot 1,62B_2O_3 \cdot aq$, который не кристаллизуется. Таким образом, реакция протекает не по предполагаемому урав-

нению. Это становится понятным, если оценивать реакцию в зависимости от рН. До вступления в реакцию раствор хлористого кальция имеет рН = 6, а раствор тетрабората калия имеет рН около 10. После реакции получается труднорастворимый борат и хлористый калий с рН = 7. Таким образом, эта реакция сопровождается сильным понижением рН раствора окислителя, которое неблагоприятно для образования боратов определенного состава.

Кристаллический борат калия и кальция получается, если на одну молекулу хлористого кальция берется не менее четырех молекул тетрабората калия. Реакция протекает по следующему уравнению:



Для этой системы рН до и после осаждения кальция приблизительно одинаково. Две избыточных молекулы тетрабората калия необходимы в качестве буфера, чтобы поддерживать рН приблизительно постоянным. Опыт показывает, что одной избыточной молекулы тетрабората калия еще недостаточно для образования кристаллического бората. Бóльший избыток тетрабората калия, чем две молекулы на одну молекулу хлористого кальция, уже не влияет на состав твердой фазы, а только ускоряет образование кристаллов вследствие бóльшей пересыщенности.

Синтез бората калия и кальция требует много едкого калия. Поэтому были сделаны попытки часть или весь борат вводить как буру, а необходимый калий — в виде хлористого калия; образовавшийся белый аморфный осадок только после продолжительного взбалтывания перешел в игольчатые кристаллы, которые по внешнему виду напоминают боронатрокальцит, что подтвердилось и анализом.

Эти опыты показывают, что борат калия и кальция не может образовываться в растворах, содержащих соли натрия, и что борат калия и кальция в присутствии солей натрия превращается в боронатрокальцит. Этим и объясняется то, почему не встречается борат калия и кальция в природе, где соединений натрия больше, чем калия. Октаборат калия и кальция в природе мог бы образоваться лишь в таких месторождениях, где отсутствуют соли натрия.

Этим же способом синтезированы в нашей лаборатории октаборат калия и стронция и октаборат калия и бария.

Двойные бораты типа октаборатов образуют шестигранные призмы величиною до нескольких миллиметров.

БОРАТЫ ЛИТИЯ И МАГНИЯ

Бораты лития и магния интересны с той точки зрения, что они могут образовать очень пересыщенные растворы.

Твердый пятиводный тетраборат лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приготовил Филзингер [18] прибавлением спирта к раствору бората лития. Раствор бората лития он получил растворением карбоната лития в растворе борной кислоты.

Позже М. Дукельский [19] тщательно исследовал систему $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 30° и нашел, что литий образует три бората — диборат, тетраборат и декаборат. Содержание кристаллизационной воды тетрабората он не установил.

В нашей лаборатории [20] при изучении боратов лития отмечено, что карбонат лития растворяется в растворе борной кислоты при нагревании. Получался раствор бората лития, который при охлаждении не дал кристаллов. При концентрировании этого раствора выпариванием сперва образуется сиропообразная жидкость, которая при дальнейшем выпаривании превращается в прозрачное стекло. Это стекло растворяется в воде. В этом отношении борат лития напоминает силикаты натрия и калия.

Кристаллический тетраборат лития получен следующим образом. Посуду с раствором бората лития оставляют стоять несколько недель в покое; на стенках посуды образуются белые пленки, которые состоят из столбчатых кристаллов. Анализ этих кристаллов дал формулу $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Таким образом нами был получен неизвестный еще в литературе кристаллический тригидрат тетрабората лития (но не описанный Филзингером пентагидрат). Растворимость тригидрата меньше, чем растворимость буры — около 3,6 г в 100 мл раствора. Сиропообразный раствор был пятнадцатикратно пересыщен.

БОРАТЫ МАГНИЯ

При воздействии тетрабората калия на хлористый кальций в нашей лаборатории был получен новый борат — октаборат калия и кальция [17]. Этот способ получения октабората проверялся также и на магнии. Смесь растворов тетрабората калия и хлористого магния образует пересыщенный раствор и поэтому осадки не выпадают. Но после нескольких дней образуются кристаллы, которые отвечают формуле $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \times 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Синтез ускоряется, если взять не тетраборат калия, а борат калия с формулой $K_2O \cdot 1,5B_2O_3$.

Гексаборат магния был получен растворением в воде 1 мол. $MgCl_2 + 1$ мол. буры $+ 4$ мол. H_3BO_3 . Получается прозрачный раствор. Воду выпаривают. На сухой остаток наливается вода для растворения примесей; тогда в осадке остается гексаборат магния $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$, вещество, которое уже получил А. В. Николаев [21].

Среди боратов Индерского месторождения найдены два новых димагний-гексабората: пятнадцативодный индерит ($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$) и тринадцативодный курнаковит ($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$). И. Фейгельсон [22] синтезировал индерит из буры и сульфата магния, а А. И. Спирагина [4] синтезировала курнаковит из калиборита.

Синтезируя в нашей лаборатории индерит из $MgCl_2$ и буры, мы получили соединение $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 17H_2O$. Коэффициенты преломления этого бората совпадают с коэффициентами преломления природного индерита, для которого А. М. Болдырева [23] определила оптические константы. Установлено, что семнадцативодный гидрат постоянен до 50° . При 70° препарат теряет 12 молекул воды.

БОРАТЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

[2, 24, 25, 26]

Применение ацетатного метода для синтеза высших боратов возможно только для тех металлов, гидроокиси которых представляют достаточно сильные основания, например, кальция, стронция, бария и магния. Ацетаты этих металлов при нагревании в водном растворе разлагаются борной кислотой с образованием гексаборатов. Но бораты тяжелых металлов, гидроокиси которых являются слабыми основаниями и практически нерастворимы, при нагревании гидролизуются даже в присутствии большого избытка борной кислоты. Только из ацетата свинца по этому методу получается чистый тетраборат свинца. Ацетаты других тяжелых металлов по ацетатному методу дают смесь нескольких боратов. Для таких металлов был разработан другой метод получения высших боратов: метод воздействия борной кислоты на низшие бораты, получаемые реакциями двойного обмена между солью металла и бурой в водном растворе.

Продукты двойного обмена между эквивалентными количествами соли металла и буры в водном растворе представ-

ляют смесь различных низших боратов. В свежееосажденном виде эти продукты обмена значительно растворимы в растворе борной кислоты. Продукты обмена — низшие бораты марганца, кобальта и никеля — при комнатной температуре растворяются в борной кислоте с образованием высокопересыщенных растворов (за счет внутренней энергии системы), из которых при комнатной же температуре потом кристаллизуются гексабораты этих металлов с составом $MeB_6O_{10} \cdot 8H_2O$.

Все три гексабората в воде медленно гидролизуются уже при комнатной температуре. При этом только марганец образует хорошо развитые кристаллы тетрабората марганца, а гексабораты кобальта и никеля образуют смесь некристаллических низших боратов.

Необходимо отметить, что если вести синтез гексабората марганца и кобальта в присутствии значительного количества ионов калия и аммония с рН раствора 7—8, то получают комплексные додекабораты типа двойных солей с формулой $Me_2^I O \cdot Me^{II} O \cdot 6B_2O_3 \cdot 10H_2O$, где $Me^I = K, NH_4$; $Me^{II} = Mn, Co$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев. Основы химии, 13 изд., т. 2, 416, 1947.
2. А. Д. Кешан. Отд. хим. наук, «Изв. АН СССР», 5, 557, 1948.
3. А. В. Николаев. Физико-химическое изучение природных боратов, стр. 44, 1947.
4. А. И. Спирыгина. ДАН, 68, 5, 909, 1949.
5. А. В. Николаев и А. Г. Челищева. ДАН, 28, 2, 127, 1940.
6. А. Г. Курнакова. Изв. сектора физ.-хим. анализа, 18, 221, 1940.
7. Vant Hoff und Meyerhoffer. Liebigs Annalen, 351, 101, 1906.
8. А. В. Николаев. Физико-химическое изучение природных боратов, стр. 39, 1947.
9. Г. К. Года. «Изв. АН Латв. ССР», 8, 95, 1950.
10. Г. К. Года и Г. П. Симане. «Изв. АН Латв. ССР», 9, 57, 1950.
11. Г. К. Года и Г. П. Симане. «Изв. АН Латв. ССР», 4, 62, 1951.
12. А. Д. Кешан, Э. Купак, С. Вимба. «Изв. АН Латв. ССР», 3, 463, 1951.
13. А. Д. Кешан. «Изв. АН Латв. ССР», 4, 83, 1947.
14. Г. К. Года. «Изв. АН Латв. ССР», 10, 101, 1949.
15. А. Д. Кешан, Э. Купак. Труды Института химии АН Латв. ССР, 1, 62, 1950.
16. А. Г. Курнакова и А. В. Николаев. «Изв. АН СССР» Отд. хим. наук, 4, 377, 1948.
17. Г. К. Года. «Изв. АН Латв. ССР», 1, 89, 1952.
18. F. Filsinger. Arch. Pharm. 208, 211, 1876.

19. М. Дукельский Z. anorg. Chemie, 54, 45, 1907.
20. Г. К. Гуде. «Изв. АН Латв. ССР», 3, 91, 1949.
21. А. В. Николаев и А. Г. Челищева. ДАН, 28, 2, 129, 1940.
22. И. Фейгельсон, В. Грушвицкий, Т. Коробочкина.
АН, 29, 5, 1939.
23. А. М. Болдырева. Записки Всесоюз. минерал. об-ва, 16, 4,
1947.
24. А. Д. Кешан. «Изв. АН Латв. ССР», 12, 69, 1948.
25. А. Д. Кешан, С. Паэгле, С. Вимба. «Изв. АН Латв. ССР»,
1951.
26. А. Д. Кешан, Л. Гарша, С. Вимба. «Изв. АН Латв.
СР», 6, 65, 1952.

А. Г. Курнакова

ТРОЙНЫЕ И ЧЕТВЕРНЫЕ СИСТЕМЫ С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

После открытия Индерского месторождения боратов с целью выяснения генезиса этих минералов в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР проводились работы по физико-химическому изучению природных боратов под общим руководством академика Н. С. Курнакова, при участии А. В. Николаева и А. Г. Курнаковой.

В Индерском месторождении были найдены следующие борные минералы:

- бораты кальция — иньонит, колеманит, пандермит;
- бораты магния — индерит, курнаковит, ашарит;
- двойные бораты натрия и кальция — боронатрокальцит;
- двойные бораты калия и магния — калиборит;
- двойные бораты кальция и магния — индерборит, гидроборит.

Таким образом, для выяснения генезиса природных боратов этого месторождения следовало бы изучить шестерную систему: $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Это исследование было начато с изучения тройных, а затем четверных систем.

Вначале были проведены синтезы природных боратов, калиборита ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), колеманита ($2\text{CaO} \times 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), боронатрокальцита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \times 16\text{H}_2\text{O}$) и др., а также изучались условия образования и взаимного перехода одних боратов в другие.

Следует заметить, что еще Вант-Гофф в своих исследованиях по синтезу боратов отмечал чрезвычайную медленность установления равновесий в растворах с борной кислотой. Он писал, что работа с этой группой веществ «превышает обычные границы терпения химиков». Особенно это относится к

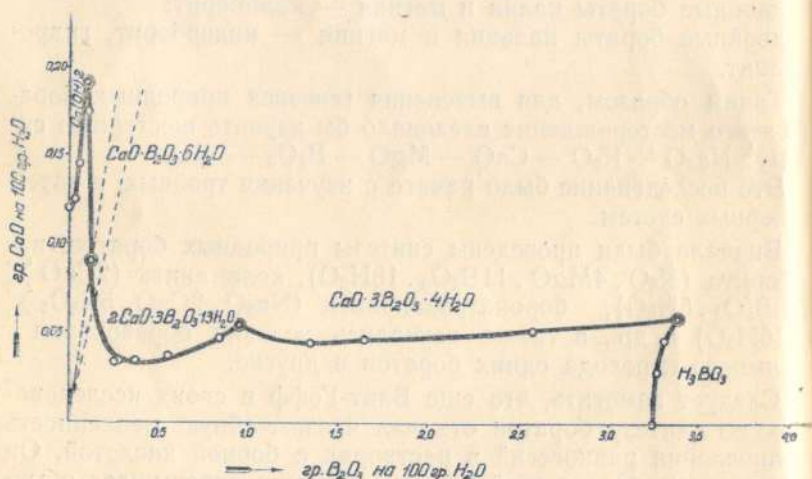
системам с борной кислотой. Равновесия здесь устанавливаются неделями, месяцами и часто годами.

После проведения ряда синтезов природных боратов мы перешли к изучению систем с борной кислотой. А. В. Николаевым и А. Г. Курнаковой [1] были исследованы тройные системы с кальцием и магнием, а именно, была изучена изотерма растворимости при 25° систем: $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Система: $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$; 25°С.

В кальциевой системе мы получили три соединения: моноборат кальция $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 1,0$), затем иньонит $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 1,5$), природный борат этого состава имеется на Индере в больших количествах, и триборат кальция $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 3,0$).

Изотерма растворимости 25°, изображенная в прямоугольных координатах (фиг. 1), имеет 5 ветвей: 1 — ветвь гидрата окиси кальция, 2 — ветвь монобората кальция, 3 — ветвь иньонита, 4 — ветвь трибората кальция и 5 — ветвь борной



Фиг. 1. Изотерма растворимости 25°С системы: $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

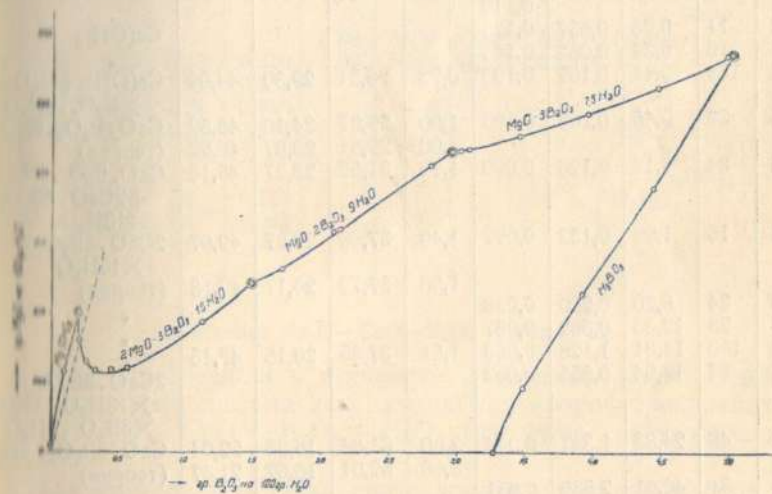
ислоты. Минимум растворимости имеется только на ветви индирита, что хорошо объясняет нахождение этого бората в природе.

В таблице 1 приводится состав жидких и твердых фаз.

Кальциевую систему до нас изучал Сбурджи в 1913 г. [2], но данные нанесены на диаграмме (фиг. 1) пунктирной линией и несколько отличаются от наших данных. Повидимому, он работал в области метастабильных равновесий, так как выдерживал растворы в термостате только несколько дней, между тем как равновесие здесь устанавливается месяцами.

Система: $MgO-B_2O_3-H_2O$; $25^\circ C$.

Магниева система была изучена нами впервые. В этой системе также было получено три соединения: индирит $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ ($\frac{B_2O_3}{MgO} = 1,5$), новый борат, открытый на Индере, затем диборат магния, соединение типа буры $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ или $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ ($\frac{B_2O_3}{MgO} = 2,0$), и, в кислых растворах, триборат магния $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ ($\frac{B_2O_3}{MgO} = 3,0$).



Фиг. 2. Изотерма растворимости $25^\circ C$ системы: $MgO-B_2O_3-H_2O$.

Графическое изображение этой системы дано в прямоугольных координатах (фиг. 2). Изотерма растворимости 25° имеет здесь также 5 ветвей: 1 — ветвь гидрата окиси магния; 2 — ветвь индерита, 3 — ветвь дибората магния, 4 — ветвь трибората магния и 5 — ветвь борной кислоты.

Минимум растворимости находится на ветви природного бората — индерита.

В таблице 2 приводятся состав жидких и твердых фаз.

Более подробные данные об этих системах можно найти в статье А. Г. Курнаковой «Физико-химическое изучение калиевых и магниевых боратов» [3].

Этими системами заканчивается изучение тройных систем входящих в вышеупомянутую шестерную систему, так как тройные системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ были изучены М. П. Дукельским еще в 1907 году [4].

Система $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$; 25°.

Таблица

№№ опытов	Продолжительность опытов в сутках	Жидкая фаза в вес. %			Твердая фаза в вес. %				Состав твердой фазы
		$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$	B_2O_3	CaO	$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$	B_2O_3	CaO	H_2O	
1				0,119					
2	11	0,25	0,037	0,125					$\text{Ca}(\text{OH})_2$
3	16	0,34	0,062	0,145					
4	145	0,44	0,102	0,190	0,73	26,51	29,30	44,02	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaO} \times \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5	36	0,45	0,108	0,195	1,00	29,97	24,10	45,82	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	84	1,12	0,126	0,090	1,00	29,81	23,97	46,22	(теория)
6					1,19	31,52	23,27	45,16	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \times 13\text{H}_2\text{O}$
7	15	1,09	0,132	0,097	1,49	37,69	20,27	42,07	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \times 13\text{H}_2\text{O}$
					1,50	37,70	20,17	42,13	(теория)
8	34	6,20	0,250	0,038					·
9	23	12,36	0,562	0,037					·
10	150	14,31	1,128	0,063	1,51	37,85	20,15	42,15	·
11	84	14,94	0,955	0,053					$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \times 13\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \times 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
12	48	24,83	1,341	0,044	3,00	61,04	16,33	22,04	$\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
					3,00	62,01	16,62	21,37	(теория)
13	31	40,01	2,530	0,051					
14	116	46,00	3,302	0,058	4,03	59,96	11,97	28,00	$\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \times 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$
15	14		3,170						

Система $MgO-B_2O_3-H_2O$; 25°.

Таблица 2

Температура в градусах	Жидкая фаза в вес. %			Твердая фаза в вес. %				Состав твердой фазы
	B_2O_3 MgO	B_2O_3	MgO	B_2O_3 MgO	B_2O_3	MgO	H_2O	
7			0,003					$Mg(OH)_2$
40	1,02	0,100	0,057					$Mg(OH)_2 + 2MgO \times$ $\times 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$
102	1,24	0,215	0,100					$2MgO \cdot 3B_2O_3 \times$ $\times 15H_2O$
97	1,54	0,210	0,079	1,51	37,16	14,19	48,51	(теория)
				1,50	37,30	14,41	48,27	"
40	5,43	0,573	0,061	1,52	37,31	14,16	48,20	"
75	6,95	1,100	0,092	1,46	37,42	14,80	47,70	"
62	7,12	1,47	0,119	1,67	38,58	13,39	48,16	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \times$ $\times 15H_2O +$ $+ MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$
95	7,48	1,165	0,130	2,00	40,87	11,83	47,39	$MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$
				2,00	40,77	11,80	47,43	(теория)
31	7,49	2,04	0,158	2,02	40,75	11,66	47,50	"
22	7,69	2,727	0,204	2,01	40,71	11,74	47,44	"
60	7,90	2,87	0,210	2,58	48,23	10,80	40,97	$MgB_4O_7 \cdot 9H_2O +$ $+ MgO \cdot 3B_2O_3 \times$ $\times 7,5H_2O$
43	8,16	2,98	0,210	3,02	54,36	10,42	35,29	$MgO \cdot 3B_2O_3 \times$ $\times 7,5H_2O$
				3,00	54,36	10,49	35,15	(теория)
26	6,09	2,93	0,210	3,00	54,06	10,43	35,57	"
18	9,41	3,79	0,233					"
17	9,91	4,26	0,250					"
46	10,2	4,76	0,271					$MgO \cdot 3B_2O_3 \times$ $\times 7,5H_2O +$ $+ H_3BO_3$
14	19,42	3,8	0,110					H_3BO_3
6	42,80	3,3	0,045					"
8	—	3,17	—					"

Система: $Na_2O-CaO-B_2O_3-H_2O$; 25°С.

Затем мы перешли к изучению четверных систем. Первая изученная нами система так называемая «боронатрокальцитовая»: $Na_2O-CaO-B_2O_3-H_2O$ (изотерма растворимости 20°).

Для этой работы были синтезированы натриевые бораты, образующиеся в тройной системе: пентаборат натрия — $Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$ и два монобората натрия — $Na_2O \times$

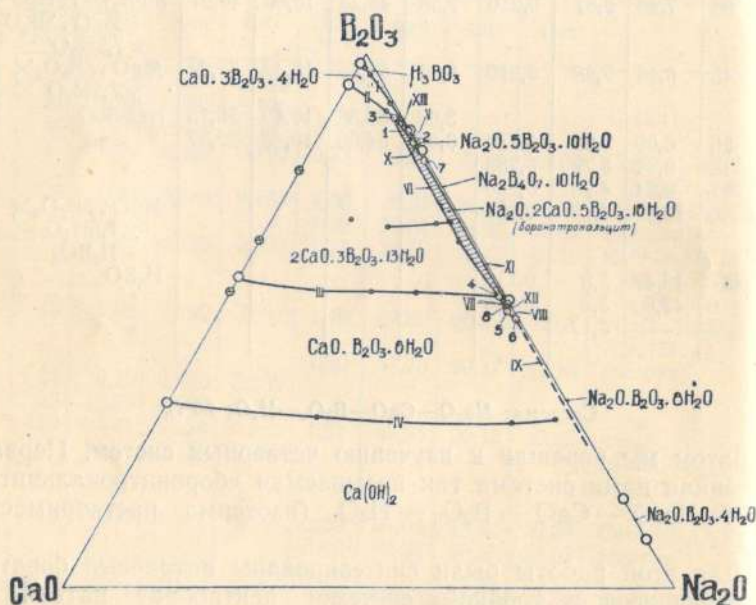
\times $B_2O_3 \cdot 8H_2O$ и $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$. Кальциевые бораты — моноборат, иньонит и триборат — были получены при изучении тройной системы.

В кальциево-натриевой системе был получен один двойной борат кальция и натрия боронатрокальцит $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$ \times $5B_2O_3 \cdot 16H_2O$ ($\frac{B_2O_3}{RO} = 1,67$), природный минерал этого состава имеется на Индере.

Боронатрокальцит получается при взаимодействии кальциевых боратов (иньонита, монобората кальция и трибората кальция) с растворами буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Кроме того, он также образуется при взаимодействии кальциевых боратов с растворами монобората натрия ($Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$), с отношением $\frac{B_2O_3}{RO}$ в жидкой фазе больше единицы.

При действии воды на боронатрокальцит он снова переходит в иньонит.

Изотерма растворимости изображена в проекции Гиббса (фиг. 3).



Фиг. 3. Изотерма растворимости 25°C системы: $Na_2O-CaO-B_2O_3-H_2O$.

Как видно из диаграммы, почти всю площадь треугольника занимают поля кристаллизации кальциевых боратов: иньонита $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, монобората кальция $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и трибората кальция $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Поле боронатрокальцита $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ примыкает к стороне $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ в виде узкой полоски, т. е. боронатрокальцит существует в растворах с незначительным содержанием CaO в жидкой фазе.

В растворах, насыщенных пентаборатом натрия и борной кислотой, взаимодействия между кальциевыми и натриевыми боратами не происходит, и в донной фазе сосуществуют триборат кальция ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), пентаборат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и борная кислота (H_3BO_3).

В растворах монобората натрия с отношением $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{RO}}$, равным или меньшим единицы, натриевые и кальциевые бораты также не взаимодействуют. В равновесии с этими растворами сосуществуют моноборат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и моноборат кальция, причем шестиводный моноборат кальция переходит в четырехводный ($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Нами были исследованы следующие линии совместной кристаллизации:

- I Борной кислоты и трибората кальция.
- II Трибората кальция и иньонита.
- III Иньонита и монобората кальция (шестиводного).
- IV Монобората кальция (шестиводного) и гидрата окиси кальция.
- VI Иньонита и боронатрокальцита.
- VII Монобората кальция (шестиводного) и боронатрокальцита.

Линии совместной кристаллизации:

- V Трибората кальция и пентабората натрия.
- VIII Монобората кальция (четырёхводного) и монобората натрия.
- IX Гидрата окиси кальция и монобората натрия не изучались, как не имеющие значения для равновесий в природных условиях.

Линии совместной кристаллизации:

- X Пентаборат натрия — боронатрокальцит.
- XI Бура — боронатрокальцит.
- XII Моноборат натрия — боронатрокальцит лежат очень близко к стороне $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ и к линиям совместной

кристаллизации V, VI, VII, эти линии также не исследовались.

Эвтоника системы, лежащая в богатой едким натром области, нами не изучалась.

Тройные точки: боронатрокальцит — пентаборат натрия — триборат кальция [1], пентаборат натрия — бура — боронатрокальцит [7] и бура — моноборат натрия (восьмиводный) и боронатрокальцит [8] — являются эвтоническими. Остальные — переходными, а именно: пентаборат натрия — триборат кальция и боронатрокальцит [2], триборат кальция — иньбит и боронатрокальцит [3], иньбит — моноборат кальция (шестиводный) и боронатрокальцит [4], моноборат кальция (шестиводный) — моноборат натрия (восьмиводный) и боронатрокальцит [5], моноборат кальция (четырёхводный) — гидрат окиси кальция и моноборат натрия (восьмиводный) [6].

Линии совместной кристаллизации и тройные точки ограничивают следующие поля кристаллизации в системе: борной кислоты, трибората кальция, иньбита, монобората кальция (шестиводного), пентабората натрия, буры, монобората натрия (восьмиводного), боронатрокальцита.

Не очерчены поля: гидрата окиси кальция, монобората кальция (четырёхводного) и едкого натра. Эту часть диаграммы мы не изучали, как не имеющую значения для равновесий в природных условиях.

В таблице 3 приводится состав жидких и твердых фаз тройных точек.

Таким образом, в результате изучения растворимости при 25° четверной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ было найдено, что в этой системе образуется только один двойной борат кальция и натрия — боронатрокальцит, который в Индерском месторождении встречается довольно часто, обычно в парагенезе с кальциевыми боратами и, в частности, с иньбитом.

Как нами было установлено, боронатрокальцит при действии воды переходит в иньбит (то же происходит при размыве калийной залежи) [5] и, наоборот, при испарении растворов, расположенных в поле иньбита, может быть получен боронатрокальцит.

Образующиеся в этой системе природные бораты (минералы), боронатрокальцит и бура имеют наименьшую растворимость в воде, так же как в тройных системах (иньбит и индерит).

Таблица 3

Состав жидких фаз тройных точек в системе: $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$; 25° .

Жидкая фаза в вес. %				Состав твердой фазы
H_2O 100	B_2O_3	CaO	Na_2O	
4,97	10,53	0,021	1,86	$(\text{H}_3\text{BO}_3), (\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}), (\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \times 10\text{H}_2\text{O})$
4,65	11,03	0,019	2,07	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}), (\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}), (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O})$
6,69	1,17	0,016	0,14	$(\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}), (2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}), (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O})$
1,11	0,37	0,006	0,29	$(2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}), (\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O})$
1,01	10,74	0,115	9,34	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}), (\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O})$
0,94	10,06	0,054	9,47	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}), (\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}), (\text{Ca}(\text{OH})_2)$
3,76	14,35	0,088	3,30	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}), (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}), (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O})$
1,01	11,20	0,100	9,70	$(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}), (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}), (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O})$

Более подробные данные об этой системе можно найти в статьях А. Г. Курнаковой и А. В. Николаева [6] и А. Г. Курнаковой [7].

Кроме того, нами исследовались еще две четверные системы: $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (25°) — так называемая «калиборитовая» и система $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, или «индерборитовая».

Система: $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$; 25°C .

Для изучения этой системы мы синтезировали следующие бораты магния и калия:

- 1) индерит ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$);
- 2) диборат магния ($\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);
- 3) триборат магния ($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$);
- 4) моноборат калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$);
- 5) калиевую «буру» ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- 6) пентаборат калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

В качестве исходных веществ были взяты вышеприведенные синтетические бораты магния и калия, едкий калий, прокаленная окись магния и борная кислота.

Опыты проводились в термостате, в сосудах для определения растворимости. Через определенные промежутки времени, от нескольких дней до месяца и более, для анализа отбирались пробы жидкой и твердой фаз. Твердая фаза, кроме того, анализировалась микроскопически.

Сумма оснований определялась титрованием навески $n/10\text{HCl}$, магний определялся в виде фосфата весовым методом, калий — кобальто-нитритным методом, количество B_2O_3 — титрованием навески $n/10\text{NaOH}$ в присутствии маннита. Вода в твердой фазе определялась в отдельной навеске по тере в весе при прокаливании.

При попытке получить калиборит $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \times 18\text{H}_2\text{O}$ мы получили в одном случае триборат магния $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ (опыт 1), а в другом (опыт 7) — индерит $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, т. е. магниевые бораты.

Триборат магния, прибавленный к раствору, насыщенному пентаборатом калия и борной кислотой, остался без изменения после трехмесячного выдерживания в термостате (опыт 2). Таким образом, в кислых растворах, насыщенных пентаборатом натрия и борной кислотой, одной из донных фаз будет триборат магния $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, аналогично натриево-кальциевой системе, в которой одной из твердых фаз был триборат кальция.

Индерит $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ в растворах дибората калия ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) оставался без изменения в течение продолжительного времени (опыт 8). Более того, при взаимодействии раствора борной кислоты с едким калием и гидратом окиси магния (опыт 9) мы не получили двойного калиево-магниевого бората, а образовывался тот же магниевый борат — индерит. При прибавлении индерита к растворам монобората калия $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ индерит очень быстро разрушался с образованием аморфной массы $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

На основании полученных данных можно было бы сделать заключение о том, что в этой системе двойные калиево-магниевые бораты не могут образоваться. Однако, учитывая, что в системах с борной кислотой чрезвычайно медленно устанавливаются равновесия, можно предположить, что при значительно более длительном выдерживании растворов в термостате (месяцы и годы) такие соединения все-таки могут образоваться.

В таблице 4 приводится состав жидких фаз и соответствующие им донные фазы.

Система: $K_2O-MgO-B_2O_3-H_2O$; 25° .

Таблица 4

Продукты- твердость или тов в сутках	Исходные вещества	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав твердой фазы
		$\frac{B_2O_3}{RO}$	B_2O_3	K_2O	MgO	
15	1 г КОН + +1,44г MgO + +13 г H_3BO_3 + + 70 г воды	3,86	2,83	0,409	0,301	
48		1,74	2,38	0,317	0,156	
92	"	4,68	2,24	0,243	0,173	$MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$
15	Пентаборат калия тв. + триборат магния + вода	7,44	3,85	0,352	0,149	$MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$
92		7,37	3,97	0,412	0,135	
5	Раствор пентабората калия + триборат магния	5,90	3,96	0,473	0,718	$MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$
139		5,90	4,10	0,515	0,182	
129	20% раствор KBO_2 + индерит	1,03	0,92	1,007	0,058	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$
29	2% раствор пентабората калия + индерит	4,79	1,69	0,400	0,020	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$
30	0,6 г КОН + индерит + + 25 г воды	1,07	1,32	1,560	0,047	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ разрушается
30	1 г КОН + +1,44 г MgO + + 7 г H_3BO_3 + + 70 г воды +	2,69	1,44	0,925	0,040	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$
40		1,38	1,05	0,886	0,077	"
51	+ 2 г КОН +	0,65	2,82	5,820	0,023	Индерит разруша- ется — аморфная масса ($Mg(OH)_2$)
76	+ 9 г воды	0,67	2,87	5,580	0,098	
33	1,5 г КОН + +2 г H_3BO_3 + $K_2B_4O_7 \cdot 6H_2O$ тв. + 20 г во- ды + индерит	1,87	15,3	10,73	0,140	$K_2B_4O_7 \cdot 6H_2O$ + $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$
140		1,78	7,41	5,40	0,063	

Продолжение таблицы

№№ опытов	Продолжительность опытов в сутках	Исходные вещества	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав твердой фазы
			$\frac{B_2O_3}{RO}$	B_2O_3	K_2O	MgO	
9	30	1 г КОН +	2,69	1,44	0,925	0,040	2MgO · 3B ₂ O ₃ · 15H ₂ O
	140	+1,44 г MgO + + 7 г H ₃ BO ₃ + + вода	1,38	1,05	0,886	0,077	
10	4	7,4 г КОН +	0,55	11,42	26,02	0,938	Индерит разрушается — Mg(OH) ₂
	40	+1,23 г H ₃ BO ₃ + +12,5 г воды + тв. K ₂ O, B ₂ O ₃ 2,5H ₂ O + индерит	0,62	11,46	24,85	0,078	

Система: CaO—MgO—B₂O₃—H₂O; 25°C.

Так как оба основания (CaO и MgO) в этой системе являются слабыми, равновесия здесь устанавливались еще медленнее, чем в предыдущих четверных системах.

В качестве исходных веществ мы брали синтетические или природные бораты, являющиеся фазами соответствующих, исследованных нами, тройных систем, а также гидраты оксидов кальция и магния и борную кислоту.

Методика работы была такая же, что и при изучении предыдущих систем. Кальций в жидкой и твердой фазе определялся двойным осаждением в виде оксалата с последующим растворением осадка в серной кислоте и титрованием иона C₂O₄ н/100 (или н/10) раствором перманганата калия. Магний определялся обычным методом, в виде фосфата. Кроме того, сумма оснований определялась титрованием навески н/10 раствором HCl, борная кислота — титрованием едким натром в присутствии маннита.

При этом исследовании мы столкнулись с новыми затруднениями, а именно: если получалась новая твердая фаза, наличие которой обнаруживалось кристаллооптически, то не всегда удавалось установить ее состав из-за невозможности получить ее в чистом виде (без примеси других фаз).

Вследствие этого мы смогли ограничить поля кристаллизации основных образующихся в системе соединений. Наличие трех новых фаз было установлено только кристаллооптически

для них определены показатели преломления (Э. Е. Бурова). Четвертая, новая, впервые выделенная нами фаза типа бората $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ была проанализирована и был установлен ее состав.

Полученные нами данные по растворимости и состав твердых фаз приведены в таблице 5.

При взаимодействии раствора борной кислоты с гидратом окиси кальция и гидратом окиси магния через 110 дней был получен еще один природный борат (опыт 1) — индерборит, являющийся двойным боратом кальция и магния $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \times \text{AB}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{RO}} = 1,5$). Минерал этого состава был впервые

найден на Индере и описан Г. С. Горшковым [8], определившим его состав и показатели преломления. Г. С. Горшков назвал его по имени месторождения — индерборитом. Показатели преломления и другие кристаллооптические константы полученного нами синтетического препарата почти совпали с показателями для природного минерала.

Синтетический индерборит

Природный индерборит

(Э. Е. Буровая)

Ng 1,537, Nm 1,509, Np 1,480. Ng 1,530, Nm 1,512, Np 1,483.

Данные химического анализа синтетического индерборита согласуются с теоретическим составом (табл. 5, опыт 1).

При прибавлении борной кислоты к раствору индерборита (опыт 1) последний переходит в более кислый двойной кальциево-магниевый борат $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (отноше-

ние $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{RO}} = 2,0$) с меньшим содержанием магния. Показа-

тели преломления этого нового соединения впервые были определены Э. Е. Буровой: Ng 1,538; Np 1,486. Данные химического анализа (табл. 5, опыт 1) хорошо совпали с расчетным составом.

В другом опыте (опыт 4) при взаимодействии раствора борной кислоты с гидратом окиси кальция и гидратом окиси магния также был получен индерборит, но с примесью какой-то неизвестной фазы с показателями преломления: Ng 1,520; Nm 1,510; Np 1,496.

При прибавлении к индербориту гидроокиси кальция (опыт 12) или монобората кальция (опыт 20) был получен кальциевый борат — иньбит ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), и фигуративные точки, отвечающие жидким фазам, переместились в поле иньбита. С другой стороны, при прибавлении к раствору

индерборита гидроокиси магния, индерборит переходит в магнезиевый борат — индерит $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (опыт 14), соответствующая фигуративная точка перемещается в поле индерита.

При взаимодействии индерита с гидратом окиси кальция образуется моноборат кальция (опыт 14а) или иньонит (опыт 25), но не индерборит. Вместе с иньонитом образуется какая-то новая фаза в виде довольно крупных кристаллов (с показателями преломления: N_g 1,550, N_p 1,506), не похожая по показателям преломления ни на один из известных боратов. Установить ее состав не удалось, так как она получилась смеси с иньонитом.

В растворах, насыщенных борной кислотой, донными фазами (кроме H_3BO_3) были: триборат кальция ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$) и триборат магния ($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$). Эти соединения получились при взаимодействии насыщенных растворов борной кислоты с гидратом окиси магния и кальция (опыт 6) или с индеритом и иньонитом (опыт 32).

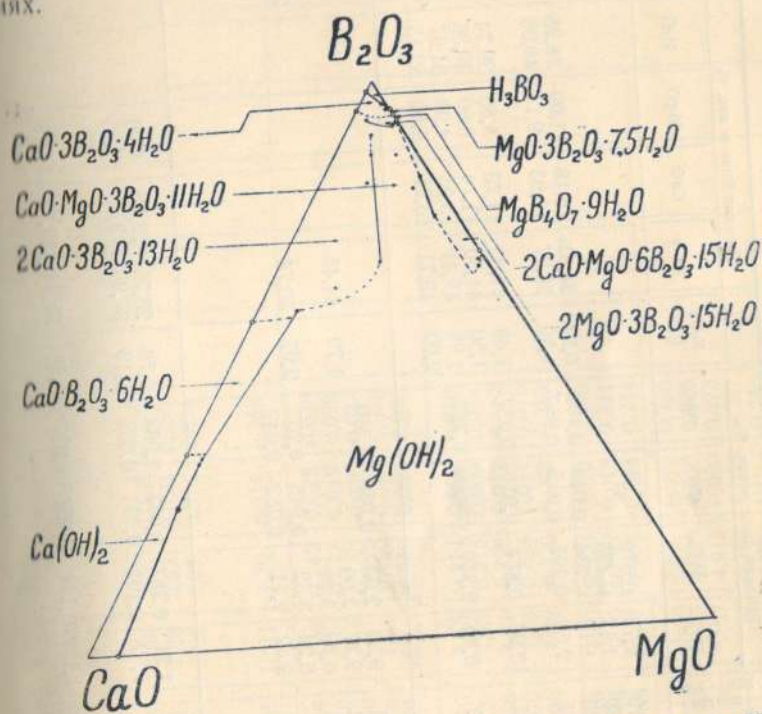
Нами изучались линии совместной кристаллизации следующих соединений:

1. Гидрата окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидрата окиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
2. Гидрата окиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и монобората кальция $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Иньонита $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и индерборита $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \times 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (не полностью).
4. Индерита $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и индерборита $\text{CaO} \times \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (не полностью).

Полученные линии совместной кристаллизации и отдельные точки дают возможность примерно разграничить поля кристаллизации основных соединений, образующихся в этой системе.

Как видно из диаграммы (фиг. 4), основную площадь треугольника занимает поле гидрата окиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. С стороны $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ лежат поля гидрата окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кальциевых боратов — монобората кальция $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, иньонита $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ — и вблизи вершины B_2O_3 небольшое поле трибората кальция $\text{CaO} \times 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, к нему примыкает поле трибората магния $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ (линии совместной кристаллизации этих триборатов не исследовались) и поле борной кислоты H_3BO_3 . К стороне $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ примыкают поля кристаллизации магнезиевых боратов — индерита $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, дибората

магния $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ и трибората магния $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$ (поля кристаллизации последних двух соединений не определялись ввиду их малой протяженности). Вблизи полей триборатов находится поле двойного кальциево-магниевого бората $2CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$, нового соединения, область кристаллизации которого нами также не ограничена, так как не имеющая значения для равновесий в природных условиях.



Фиг. 4. Изотерма растворимости 25°C системы: $CaO-MgO-B_2O_3-H_2O$.

Между полями индерита и иньойта находится поле кристаллизации третьего природного соединения — индерборита ($CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 11H_2O$), двойного кальциево-магниевого бората. Все три природных бората имеют отношение $\frac{B_2O_3}{RO} = 1.5$ и минимальную растворимость в воде. Этим объясняется нахождение их в природе.

Система: CaO—MgO—B₂O₃—H₂O; 25°C.

Таблица 5

№№ опытов	Исходные вещества	Продол- жительн. опытов в сутках	Жидкая фаза в вес. %				Твердая фаза в вес. %					Состав твердой фазы	
			B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	H ₂ O		
			RO				RO						
1	H ₂ BO ₃ + Ca(OH) ₂ +Mg(OH) ₂ + вода	13	2,73	0,573									CaO.MgO.3B ₂ O ₃ × ×11H ₂ O (теория) " 2CaO.MgO.6B ₂ O ₃ × ×15H ₂ O (теория)
		39	1,12	0,233									
		55	1,13	0,236	0,019	0,107	0,97	34,61	16,18	11,00	38,28		
		81	2,50	0,295	0,015	0,057	1,50	38,97	10,93	9,14	40,96		
1	+H ₃ BO ₃	111	13,96	0,854	0,018	0,037	1,49	41,02	11,73	8,56	39,74		
		297	6,85	2,710	следы	0,255	1,50	41,50	11,14	8,00	39,36		
							1,98	49,41	13,33	4,99	31,97		
2	H ₃ BO ₃ + Ca(OH) ₂ +Mg(OH) ₂ + вода + вода	140	9,24	2,03	0,030	0,110							2CaO.MgO.6B ₂ O ₃ × ×15H ₂ O + мелкокристалли- ческая фаза
		182	9,17	2,09			1,79	44,45					
		192	6,39	3,22									
		215	6,24	3,32	0,045	0,267	2,07	50,74					
		90	9,32	1,71	0,082	0,047							
4	H ₃ BO ₃ + Ca(OH) ₂ +Mg(OH) ₂ + вода	35	1,71	0,257	0,077	0,034	0,78	28,75	22,73	5,06		CaO.MgO.3B ₂ O ₃ × ×11H ₂ O + фаза Ng1.520	
		57	1,09	0,161	0,071	0,034	1,13	37,90	13,36	11,20			
4а	+Ca(OH) ₂ +Mg(OH) ₂	32	1,12	0,164	0,067	0,037	0,88	35,04	12,13	14,49			

№№ опытов	Исходные вещества	Продолжительность опытов в сутках	Жидкая фаза в вес. %				Твердая фаза в вес. %					Состав твердой фазы
			B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	H ₂ O	
			RO				RO					
6	2CaO×MgO× ×6B ₂ O ₃ × ×15H ₂ O+ + H ₃ BO ₃ + вода +H ₃ BO ₃	6	6,56	2,65	0,010	0,226						CaO·B ₂ O ₃ ·4H ₂ O+ мелкокристаллическая фаза + аморфная фаза
		21	7,48	3,52	0,019	0,259						
		59	7,90	3,61	0,014	0,254						
		35	10,11	4,70	0,018	0,256						
28	Индерборит + иньонт+вода	16	1,52	0,142	0,021	0,039						CaO·MgO·3B ₂ O ₃ × ×11H ₂ O+2CaO× ×3B ₂ O ₃ 13H ₂ O
		29	1,55	0,147	0,041	0,026						
		80	1,47	0,150	0,036	0,033						
		178	1,47	0,150	0,036	0,033						
		270	5,1	0,359	0,031	0,020						
29	Индерборит+индербит+вода + H ₃ BO ₃	16	1,55	0,214	0,006	0,076						2MgO·3B ₂ O ₃ ·15H ₂ O+ +CaO·MgO·3B ₂ O ₃ × ×11H ₂ O
		29	1,55	0,215	0,009	0,074						
		56	1,71	0,229	0,012	0,072						
		890	1,75	0,233	0,011	0,070						
		90	2,28	0,310	0,007	0,059						
32	Иньонт+индербит+ +H ₃ BO ₃ +вода	16	7,40	5,923	0,032	0,440						CaO·3B ₂ O ₃ ·4H ₂ O+ +MgO·3B ₂ O ₃ × ×7,5H ₂ O
		46	9,16	5,067	0,013	0,311						
		63	10,47	4,658	0,014	0,244						
22	Триборат кальция +триборат магния + вода + +H ₃ BO ₃	16	11,48	4,65	0,016	0,260						CaO·3B ₂ O ₃ ·4H ₂ O+ +MgO·3B ₂ O ₃ × ×7,5H ₂ O+H ₃ BO ₃
		51	10,35	4,743	0,010	0,276						
		79	9,57	4,918	0,009	0,273						
		444	9,97	5,188	0,015	0,287						
		503	9,55	4,99	0,017	0,283						

№№ опытов	Исходные вещества	Продолжительность опытов в сутках	Жидкая фаза в вес. %				Твердая фаза в вес. %					Состав твердой фазы
			$\frac{B_2O_3}{RO}$	B_2O_3	CaO	MgO	$\frac{B_2O_3}{RO}$	B_2O_3	CaO	MgO	H ₂ O	
36	Mg(OH) ₂ + Ca(OH) ₂ + H ₃ BO ₃ + вода	90 485	5,14 6,72	1,490 2,347	0,019 0,010	0,155 0,200	1,96 3,00	43,62 59,48	13,20 13,94	3,38 1,44		CaO. 3B ₂ O ₃ . 4H ₂ O + + MgO. 3B ₂ O ₃ . 7,5H ₂ O
36а	+ триборат магния + вода	20 485	5,49 6,82	1,925 1,787	0,010 0,015	0,295 0,126						MgO. 3B ₂ O ₃ . 7,5H ₂ O + примесь фазы Ng 1.537, Np 1.520
36б	+ триборат магния + H ₃ BO ₃	20 485	10,31 10,77	4,662 4,048	0,012 2,018	0,251 0,210						
12	Индерборит + Ca(OH) ₂ + вода	35 63 125 970	1,11 1,69 3,41 5,27	0,161 0,143 0,250 0,368	0,071 0,035 0,027 0,020	0,033 0,024 0,023 0,019						2CaO. 3B ₂ O ₃ . 13H ₂ O + мелкокристаллическая фаза с Ng 1,550, Np 1,206
30	Триборат кальция + индерборит + триборат магния + вода + H ₃ BO ₃	14 30 515	13,55 9,88 10,27	4,148 4,657 4,97	0,046 0,021 0,021	0,144 0,265 0,265						CaO. 3B ₂ O ₃ . 4H ₂ O + + MgO. 3B ₂ O ₃ . 7,5H ₂ O + + H ₃ BO ₃
14	Индерборит + Mg(OH) ₂ + вода	32 425 485	1,14 1,14 1,13	0,146 0,186 0,186	0,066 0,005 0,005	0,027 0,095 0,092						2MgO. 3B ₂ O ₃ . 15H ₂ O + аморфная масса

№№ опытов	Исходные вещества	Продол- житель- опытов в сутках	Жидкая фаза в вес. %				Твердая фаза в вес. %					Состав твердой фазы
			$\frac{B_2O_3}{RO}$	B_2O_3	CaO	MgO	$\frac{B_2O_3}{RO}$	B_2O_3	CaO	MgO	H ₂ O	
			14а	Жидкая и твердая фазы из опыта 14 + моноборат кальция	44	1,18	0,318	0,007	0,150			
20	Индерборит + мо- ноборат кальция + вода	7	1,26	0,153	0,085	0,009						2CaO. 3B ₂ O ₃ . 13H ₂ O
		43	1,40	0,170	0,084	0,010						
		253	4,48	0,273	0,020	0,017						
		403	3,22	0,212	0,018	0,020						
25	Индерит + Ca(OH) ₂ + вода	5	1,17	0,249	0,062	0,078						2CaO. 3B ₂ O ₃ . 13H ₂ O
		40	1,20	0,268	0,058	0,093						
		455	1,23	0,173	0,072	0,029						
31	Ca(OH) ₂ + Mg(OH) ₂ + вода + H ₃ BO ₃ + H ₃ BO ₃ + H ₃ BO ₃	26			0,115	0,006						Аморфная масса Ca(OH) ₂ + Mg(OH) ₂
		16	0,34	0,067	0,181	0,007						"
		10	0,44	0,108	0,200	0,009						"
		17	0,50	0,104	0,195	0,009						"
		27	3,84	0,519	0,108	0,010						CaO. B ₂ O ₃ . 6H ₂ O + + Ca(OH) ₂ + Mg(OH) ₂
		127	1,07	0,137	0,088	0,018						
		455	1,25	0,151	0,086	0,016						2CaO. 3B ₂ O ₃ . 13H ₂ O + + следы фазы Ng 1,537, Np 1,520

Нами была определена совместная растворимость индерита и иньбита (опыт 8). Фигуративная точка, отвечающая этому раствору, находится в поле кристаллизации индерборита, однако индерборита в донной фазе мы не обнаружили, несмотря на то, что выдерживали этот раствор в термостате около пяти лет. Такая устойчивость метастабильных равновесий для боратов весьма характерна.

ВЫВОДЫ

1. Во всех исследованных нами системах с борной кислотой как тройных, так и четверных, образуются природные бораты, имеющие минимальную растворимость в воде по сравнению с другими образующимися в системах соединениями.
2. У всех природных боратов отношение $\frac{B_2O_3}{RO} = 1,5$, у борнатрокальцита = 1,67. Полученные соединения с отношением $\frac{B_2O_3}{RO} = 2,0$ и больше, кроме буры ($\frac{B_2O_3}{Na_2O} = 2,0$), в природных условиях не встречаются. То же относится и к моноборатам, у которых отношение $\frac{B_2O_3}{RO} = 1,0$.
3. В тройных системах, в области растворов с большим содержанием борной кислоты, в твердой фазе образуются трибораты (кальция и магния) или пентабораты (натрия и калия). Эти же соединения являются донными фазами растворов с большим содержанием борной кислоты и в четверных системах.
4. В щелочных растворах этих систем образуется моноборат кальция, в кальциевой тройной системе шестиводный гидрат, в кальциево-натриевой шести- и четырехводный и в кальциево-магниевой — шестиводный гидрат. Магний при этой температуре (25°) моноборатов не образует ($\frac{B_2O_3}{RO} = 1,0$). Вместо моноборатов в тройной системе и в соответствующих четверных образуется индерит $2MgO \times 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ ($\frac{B_2O_3}{RO} = 1,5$).
5. Характерно, что ни в одной из исследованных систем не были получены наиболее труднорастворимые соединения [9],

природные бораты, например колеманит, ашарит, гидроборацит и др., являющиеся в Индерском месторождении основными минералами.

Так, из числа кальциевых боратов вместо труднорастворимых пандермита ($4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$) и колеманита ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) был получен более легко растворимый природный борат — иньоит ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$).

Из числа магниевых боратов вместо ашарита (MgHBO_3), основного минерала Индера, или нового минерала курнаковита ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), который был обнаружен в парагенезе с ашаритом, был получен более гидратированный и более легко растворимый индерит ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$).

Гидроборацита ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), двойного бората кальция и магния, мы также не получили, хотя этот минерал очень распространен на Индере. В четверной кальциево-магниевой системе образовался борат типа гидроборацита, но более водный, содержащий 11 молекул воды, — индерборит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, найденный на Индере в незначительном количестве.

Все эти более гидратированные, более легко растворимые в воде и сравнительно легко образующиеся в системах природные бораты — иньоит, индерит, индерборит, боронатро-кальцит — являются метастабильными соединениями. В природе при соответствующих условиях и, возможно, при более высокой температуре они через длительное время переходят в соответствующие менее гидратированные и более труднорастворимые стабильные соединения — колеманит, пандермит, ашарит, гидроборацит.

Переход иньоит \rightleftharpoons индерборит \rightleftharpoons индерит возможен в сторону образования иньоита при взаимодействии индерборита с растворами, богатыми кальцием, или индерита при действии на индерборит растворов, богатых магнием. Обратного перехода, т. е. образования индерборита из иньоита и индерита, не наблюдалось. Так, при изучении четверной системы с кальцием и магнием, а именно — при определении совместной растворимости индерита и иньоита (опыт 8), в твердой фазе индерборита не образовалось, несмотря на то, что раствор был пересыщен по отношению к индербориту, а фигуративная точка, отвечающая этому раствору, находилась в поле кристаллизации индерборита и раствор выдерживался в термостате около пяти лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Николаев и А. Г. Челищева. ДАН, XXVIII, 2, 123, 1940.
2. U. Sborgi. Atti Academia Lincei, 22, 630, 715, 798, 1913.
3. А. Г. Курнакова. «Изв. СФХА», XV, 125, 1947.
4. М. П. Дукельский. ЖРФХО, 39, 975, 1907.
5. А. В. Николаев. Вестник АН СССР, 1, 30, 1936.
6. А. Г. Курнакова и А. В. Николаев. «Изв. АН СССР», ОХН, 4, 377, 1948.
7. А. Г. Курнакова. «Изв. СФХА», XVIII, 221, 1949.
8. Г. С. Горшков. ДАН, XXXIII, 3, 1941.
9. Н. М. Селиванова. ДАН, XXII, 504, 1939.

И. Я. Яржемский

ВЗАИМНЫЕ ПЕРЕХОДЫ БОРАТОВ ИНДЕРСКОГО ПОДНЯТИЯ И СОПУТСТВУЮЩЕЕ ИМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ

Природные источники бора чрезвычайно разнообразны. Бор широко распространен среди разнообразных кристаллических пород, в особенности содержащих значительные скопления датолита, данбурита, турмалина и других минералов. Известны значительные скопления боросиликатов, представляющих теперь совершенно реальную борно-рудную базу.

Локальная бороносность иногда связана с продуктами деятельности грязевых вулканов. В прошлом они служили источником получения бора.

Наибольшего внимания у нас заслуживают боропроявления, связанные с галогенными образованиями. В связи с тем, что в настоящее время наибольший интерес представляют боропроявления именно такого источника, в дальнейшем изложении очень кратко приводятся лишь материалы, относящиеся к некоторым вопросам бороносности Индерского поднятия, которое может служить одним из типичных примеров галогенного боронакопления.

Всеми геологами, работающими на Индере, в сводном стратиграфическом соляном разрезе выделяются следующие зоны: а) нижняя каменная соль; б) сильвинит-полигалитовая зона; в) карналлитовая зона. Почти всеми исследователями в нижней части разреза сильвинит-полигалитовой зоны выделяется толща красноватых гидроборатсодержащих галопелитов (соляных глин) Кызыл-тау.

Неустановленное положение в сводном разрезе соляных пород поднятия занимает пачка ангидритовых и тонкослоистых мергелистых доломитовых пород Западного Курган-тау, представляющая большой интерес при расшифровке вопросов

образования материнских боратов Индерского поднятия, т. е. таких боратов, которые образовались путем садки из рапы совместно с другими галогенными породами в кунгурском солевом бассейне.

2. КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ НОВЫХ ДАННЫХ О БОРАТАХ ИНДЕРА

В последние годы появились новые материалы, относящиеся как к характеристике материнских боратов Индерского поднятия, так и к сложным взаимным переходам одних боратов в другие в породах гипсовой шляпы [5, 6, 7].

В работах 1941—1945 гг. автором лишь однажды наблюдался случай перехода калиборита в гидроборатит в присутствии галопелитового вещества. При изучении части материалов 1946 года мною был установлен гидроборатит различных генераций в галопелитовых породах. Это дало основание предположить возможность образования гидроборатита как непосредственно-первичного минерала в процессе накопления галопелитовых осадков. Еще ранее (в 1938 году) П. И. Преображенский и Т. Б. Поленова описали гидроборатит в глинистых прослоях, залегающих в непосредственной близости от соли в Ишимбаевском месторождении. В последнее время (1951 год) М. М. Вильнер и Д. А. Кириков обнаружили гидроборатит в керне скважины Нижнего Поволжья. Здесь он находится в ангидритово-доломитовой части кунгурского разреза, который не содержит легко растворимых солей. На Индерском поднятии главная масса гидроборатита отложилась в качестве первичного минерала совместно с красноцветными (преимущественно доломитово-ангидритового состава) галопелитами Кызыл-тау до отложения пород сильвинит-полигалитовой свиты [5].

Не только большой минералогический, но и генетический интерес представляет собою кальциево-стронциевый борат — кургантаит [6]. Он найден в гипсово-ангидритовых породах Западного Курган-тау Индерского поднятия, подстилающихся тонкослоистыми мергелистыми доломитами и доломитовыми мергелями. Точное местоположение пород Курган-тау в сводном стратиграфическом разрезе соленосной толщи Индерского поднятия пока еще не установлено. Судя по литературным данным о времени отложения стронция в галогенных породах [2, 3], кальциево-стронциевый кургантаит должен был выпасть из рапы лагуны до осаждения кальциево-магниевого гидроборатита и должен являться самым первым из известных

нам в настоящее время материнских боратов галогенной толщи Индерского поднятия.

После садки кургантаита и гидроборачита при формировании пород сильвинит-полигалитовой зоны в точном соответствии с изменившимися физико-химическими особенностями материнского солеродного бассейна садился калийно-магнийный калиборит, а после него при образовании пород карналитовой зоны — хлормагнийный борачит, но уже в незначительном количестве.

Таким образом, материалы последнего времени существенно расширяют наши представления о материнских боратах Индерского поднятия. Они в первом приближении позволяют наметить условия образования боратов в материнском солеродном бассейне.

Во время формирования толщи нижней каменной соли бывали периоды проникновения в солеродный водоем воды как с суши, так и из моря. Один из таких периодов сопровождался прекращением садки галита и довольно длительным периодом образования доломитово-мергелистых тонкослоистых осадков. Поступавшие воды приносили с собою в растворе соединения кальция, стронция и других элементов. В числе последних, возможно, был и бор. Поскольку у нас нет данных о ранее происходившей садке бора, такое предположение о возможном привносе бора в материнский солеродный бассейн во время формирования кургантауских слоистых мергелистых отложений имеет логическое обоснование. При последовавшем концентрировании рапы началась садка ангидрита, а значительные количества кальция и поступившего с ним стронция должны были служить осадителями части бора в виде кальциево-стронциевого бората-кургантаита. Так закончился кургантауский период разбавления рапы материнского солеродного бассейна.

Повидимому, более поздним периодом одного из значительных разбавлений материнской рапы бассейна явился кызылтауский этап осадкообразования. Отложенные галопелиты типа Кызыл-тау состоят преимущественно (на 70—80%) из аутигенных (хемогенных) доломитовых, магнезитовых и ангидритовых компонентов и лишь на 20—30% из гидрослюды, которая при повышенном количестве RO и щелочей также носит отпечаток лагунного осадконакопления. В качестве примеси к галопелитам типа Кызыл-тау отложился кальциево-магнийный гидроборачит. Отсутствие кальциево-стронциевого бората, кургантаита, может служить указанием на то, что материн-

ский солеродный водоем не был связан с водами открытого моря; кроме того, это указывает на поступление в водоем вод с суши и из метаморфизованных водоемов.

После кызылтауского периода происходило быстрое увеличение концентрации рапы материнского бассейна, а совместно с этим и формирование продуктивного сильвинит-полигалитового разреза, в нижней части пород которого отлагались преимущественно калиборитовые образования. В верхней части разреза количество калиборита падает в несколько раз по сравнению с нижними горизонтами сильвинит-полигалитовой зоны близ контакта с красноцветными гидроборацинтодержащими галопелитами кызылтауского типа. С дальнейшим изменением физико-химических особенностей среды, которое сопровождало садку карналлитовых пород, выпадали остатки соединений бора в виде ничтожной примеси борацита (его количество, судя по имеющимся данным, в 15—20 раз уступает содержанию калиборита в нижней части пород сильвинит-полигалитовой зоны).

Таким образом, в настоящее время выделяются четыре материнских бората, образовавшихся на различных этапах галогенного осадкообразования — кургантаит, гидроборацинт, калиборит, борацит. Каждый из них явился продуктом той физико-химической обстановки, которая была характерна для того или иного этапа соленакопления. Начальный (кургантаитовый) и конечный (борацитовый) этапы боронакопления характеризуются слабыми боропроявлениями, в то время как гидроборацинтовый и калиборитовый этапы в красноцветных породах типа Кызыл-тау и в сильвинит-полигалитовой зоне отличаются максимальным боропроявлением из всех известных нам пород соленосной толщи Индерского поднятия.

3. ВЗАИМНЫЕ ПЕРЕХОДЫ БОРАТОВ И СОПУТСТВУЮЩЕЕ ИМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

В очень кратком изложении я описал свои представления о генезисе и замещении боратов Индерского поднятия три года тому назад [4] в статье о книге А. В. Николаева «Физико-химическое изучение природных боратов» (изд. АН СССР, 1947). Все положения, приведенные тогда мною, ни в какой мере не противоречат позднее полученным материалам. Последние лишь развивают и дополняют прежние представления о генезисе боратов Индерского поднятия.

Содержание бора в калийных солях Индерского поднятия

колеблется в чрезвычайно широких пределах — от «следов» до нескольких десятков процентов. В прошлом нашими работами при микроскопических исследованиях керн буровых скважин Индерского поднятия установлена ашаритизация калиборита, как широко распространенный процесс замещения боратов. У соляного зеркала близ ашаритовых тел обнаружены во многих случаях улекситовые скопления, которые произошли в зоне выщелачивания солей за счет той части бора калиборита, которая осталась после замещения его ашаритом.

Ашаритовые тела близ соляного зеркала и в породах гипсовой шляпы рассматриваются как остаточные образования, как непосредственные продукты замещения калиборитовых скоплений ашаритом. Никаких других ашаритовых руд на Индере не обнаружено. Установлены твердые (приближающиеся по твердости к калибориту и царапающие стекло) ашаритовые породы, которые встречаются близ соляного зеркала и иногда в глубоко залегающих частях боратовых месторождений гипсовой шляпы, сохранившихся от выветривания. Последнее же объясняет происхождение весьма обычных на Индере полурыхлых ашаритовых руд.

Образовавшиеся у соляного зеркала улексит и ашарит по мере продолжающегося растворения материнских солей поднятия снизу* и под влиянием эрозии пород гипсовой шляпы сверху попадают на различные гипсометрические отметки гипсовой шляпы и подвергаются сложному комплексу агентов выветривания. Одновременно идут процессы карбонатизации и силификации боратовых образований. Особенно неустойчивым является улексит, который легко переходит в обстановке гипсовой шляпы в иньоит, колеманит, гидроборацит. В результате в породах гипсовой шляпы формируется ряд гидроборацит-улексит-иньоитовых, гидроборацит-улексит-иньоит-колеманитовых, улексит-иньоитовых, гидроборацит-улексит-колеманитовых, чисто колеманитовых рудных тел, известных на Индере под названием неашаритовых месторождений.

Вопреки физико-химическим представлениям об устойчивости ашаритовых образований, базирующихся на том, что ашарит является наименее растворимым в воде из всех других боратов Индерского поднятия, следует отметить, что и они (ашаритовые рудные тела) не являются в обстановке гипсовой шляпы и вод, насыщенных кальцием, сильно сопротивляющимися агентам выветривания. В результате воздействия

* Это растворение, очевидно, компенсируется подъемом палеозойских соляных масс Индерского поднятия.

на ашаритовые скопления растворов, несущих углекислоту, окиси кальция, кремния, магния, R_2O_3 , соединений марганца и других элементов в ашаритовых рудных телах происходят глубокие изменения.

Вода (или влажность) в ашаритовых месторождениях имеет два источника: а) атмосферные осадки и б) конденсационную влагу. Абсолютная влажность на Индере летом в четыре раза выше, чем зимой. При сильной закарстованности и трещиноватости вмещающих пород из года в год происходит периодическое увлажнение и просушивание ашаритовых месторождений, преимущественно их гипсометрически-верхних частей. Таким образом, природные реакции протекают во влажной среде в условиях капиллярных реакций, при содержании воды, обычно не превышающем 35—40% (от веса породы).

Углекислота приносится растворами за счет биогенетических продуктов и частично из атмосферы. При более или менее горизонтальном залегании ашаритовых тел процессы карбонатизации наиболее интенсивно протекают чаще висячем их боку, как правило, сразу же под гипсовой кровлей. Проведенные исследования показали, что из карбонатных новообразований наиболее частыми являются $CaCO_3$, довольно обычными — $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и сравнительно редкими — $MgCO_3$. Карбонаты обогащаются магнием за счет гидролизующегося ашарита.

В крупных, первоначально-ашаритовых месторождениях (т. е. безулекситовых на уровне соляного зеркала; фиг. 1), в самых верхних их частях (в контакте с гипсовыми породами или с карбонатизированными «рубашками» кровли) не всегда сразу же начинаются процессы переходов ашаритовых руд в кальциевые (или кальциево-магниевого) бораты; сначала образуются зоны элювиальных ашаритовых пород. Их формирование сопровождается следующими явлениями:

- а) исчезновением твердых ашаритовых пород и появлением обычных полурыхлых ашаритовых скоплений Индера;
- б) некоторым обеднением содержания бора;
- в) появлением серых цветов окраски;
- г) образованием гипса поздней генерации;
- д) появлением коллоидальных, а затем кристаллических минералов, близких к сепиолиту, хлорита, халцедона, аллофана, аутигенного идиоморфного кварца, образованием эпсомита, флюорита и других минералов (фиг. 1).

Под элювиальными ашаритовыми породами часто формируется зона вмывания перечисленных минеральных новообразований. Она характеризуется следующими особенностями:

- а) замедлением движения капиллярных растворов;
- б) застаиванием H_3BO_3 , получающейся в процессе гидролиза ашарита в элювиальной зоне, ее концентрированием в результате очень медленного и длительного по времени многократно чередующегося увлажнения и испарения близ трещины в ашаритовых телах и взаимодействия серной кислоты и СаО в растворах из гипсовых пород;
- в) образованием кальциевых и кальциево-магниевого боратов;
- г) превращением элювиальной зоны в деградированные (сильно разубоженные по содержанию окиси бора), сепиолитизированные, «глинистые» ашаритовые породы с неашаритовыми новообразованиями;
- д) уменьшением объема массы, что приводит к появлению брекчиевидных текстур, к частичному отслаиванию ашаритовых тел от вмещающих гипсовых пород; это создает дополнительные проявления карста около самых рудных тел и добавочные пути для попадания атмосферной и конденсационной влаги и последующего ее испарения.

Ниже зоны, где сформировались кальциевые боратовые новообразования, ашаритовая залежь бывает слабо затронута процессами выветривания. Здесь сохраняются мономинеральные ашаритовые скопления, а на глубине могут оставаться даже твердые (царапающие стекло) ашаритовые породы; процессы замещения боратов, как и следует ожидать, не происходят и кальциевые бораты не образуются.

Отмеченные процессы сильно затрагивают улекситовые и ашаритовые рудные тела и приводят к сложным переходам одних боратов в другие. Прилагаемая схема взаимных переходов боратов Индерского поднятия и сопутствующего им минералообразования (фиг. 1) является попыткой представить в графическом виде многообразие минералов и скрытой за ними деятельности сложных гипергенных процессов, установленных нами при изучении боратовых месторождений.

Калиборит дает три ветви боратов в породах гипсовой шляпы.

Первая ветвь идет к остаточным ашаритовым рудным телам. Последние, как уже отмечалось, оказываются неустойчивыми в гипергенных условиях гипсовой шляпы и замещаются кальциевыми (иньонитом, колеманитом,

пандермитом) боратами, а также курнаковитом, гидроборатом, флюоритом, эпсомитом, минералами группы сепиолита, хлоритом, аллофаном, халцедоном, аутигенным кварцем, карбонатами, которые нередко одевают сплошными «рубашками» ашаритовые рудные тела. В условиях природной обстановки гипсовой шляпы Индерского поднятия наиболее устойчивым кальциевым боратом является колеманит. Менее устойчивыми являются иньонит и пандермит, каждый из которых, в свою очередь, переходит в колеманит, что не согласуется с утверждением А. В. Николаева [1] о том, что конечным звеном в природных изменениях кальциевых боратов является будто бы пандермит.

Вторая ветвь от калиборита идет по пути образования у соляного зеркала улекситовых тел за счет той части бора, которая не израсходовалась при замещении калиборитовых пород ашаритовыми.* Однако улексит является неустойчивым боратом и встречается реже, чем другие бораты в породах гипсовой шляпы близ дневной поверхности. Здесь он легко переходит в иньонит, колеманит, гидроборатит, карбонатизируется, дает гипс поздней генерации, иногда бесцветный — типа «марьина стекла».

* Мы многократно устанавливали сплошное замещение калиборита игольчатыми образованиями ашарита. Иногда отмечаются псевдоморфозы ашарита по калибориту, почему и ашаритовые породы, получившиеся у соляного зеркала за счет калиборитовых скоплений соленосной толщи, называем (как упоминалось) остаточными. Улексит в ряде месторождений дает скопления либо в непосредственной близости с ашаритовыми телами, либо образуется совместно с ашаритом. По сообщению сотрудника Индерской экспедиции Геохимразведки Н. К. Воробьева, им были обнаружены также псевдоморфозы улексита по калибориту. Таким образом, улексит по своему генезису у соляного зеркала является чрезвычайно близким к ашариту и, по сути дела, он может рассматриваться таким же остаточным образованием, как и ашарит.

Физико-химиками А. В. Николаевым [1] и М. Г. Валяшко [8] высказываются предположения о том, что после образования ашарита из калиборита «большая часть бора переходит в раствор и, в зависимости от состава раствора и его дальнейшей судьбы, приводит к образованию новых боратов. До их выделения в твердую фазу проходят обычно месяцы и за это время в природе растворы могут мигрировать очень далеко» [8].

Я не разделяю точки зрения о возможности образования боратовых рудных тел на дальних путях миграции бора в породах гипсовой шляпы и считаю, что все месторождения боратов гипсовой шляпы являются остаточными, а многообразие кальциевых, кальциево-магниевого и других боратов поздней генерации связано с многогранными явлениями взаимных замещений одних боратов другими, сопровождающихся сложным комплексом эпигенетических явлений их карбонатизации, силицификации, огипсования, флюоритизации.

Третья ветвь идет по пути замещения калиборита гидроборацитом в присутствии галопелитов, но протекает ли этот процесс широко, в этом я сомневаюсь.

Не менее интересны процессы минералообразования, протекающие с гидроборацитом в породах гипсовой шляпы Индерского поднятия. Так же, как и ашарит, гидроборацит не является особенно устойчивым. При слабо проявляющихся гипергенных процессах силицификации и карбонатизации гидроборацитовых тел происходят переходы одноименного бората в различного рода новообразования (фиг. 1). При наших работах удалось наблюдать появление в гидробораците различных месторождений колеманита, индерита, данбурита и астраханита. Образование колеманита за счет гидроборацита отмечалось в целом ряде боратовых рудных тел, преимущественно в северо-восточной части Индерского поднятия. Парагенезисы индерита во всех известных нам случаях связаны с гидроборацитом. Особенный интерес представляет обнаружение среди продуктов силицификации гидроборацитового рудного тела, наряду с новообразованными сепиолитом, аллофаном, халцедоном, одного из месторождений (впервые на Индерском поднятии) кальциевого боросиликата — данбурита, продукта гипергенных природных реакций близ дневной поверхности. В числе продуктов выветривания гидроборацита был обнаружен астраханит в виде примеси.

В ряде боратовых месторождений гипсовой шляпы Индерского поднятия гидроборацит известен в качестве эпигенетического минерала поздней генерации, образовавшегося при процессах замещения ашаритовых («костевидный» гидроборацит) и улукситовых пород. Иногда гидроборацит поздней генерации, как панцырем, покрывает куски серого гипса в зеленых галопелитах; иногда чрезвычайно мелкозернистый гидроборацит образует плитчатые фарфоровидные участки, одно время принимавшиеся за карбонатные породы. Можно составить целую коллекцию гидроборацитовых пород, чрезвычайно разнообразных как по своему внешнему виду, так и по времени образования.

Таковы те многообразные взаимные переходы боратов Индерского поднятия и сопутствующее им минералообразование, которые охватываются прилагаемой схемой (фиг. 1), базирующейся на совокупности всех имеющихся у нас сейчас материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Николаев. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР, 1947.
2. Н. М. Страхов и И. Д. Борнеман-Старыкевич. О стронции, боре и броне в породах нижнепермской галогенной толщи Башкирского Приуралья. Изд. АН СССР, 1946.
3. Я. Я. Яржемский. Целестин в кембрийских отложениях Приангарья. ДАН СССР, 60, 2, 1948.
4. Я. Я. Яржемский. О происхождении боратов Индера. «Изв. АН СССР», 5, 1949.
5. Я. Я. Яржемский. К вопросу о происхождении гидроборачита в галогенных породах. ДАН СССР, 88, 6, 1953.
6. Я. Я. Яржемский. Кургантаут — новый боратовый минерал. Мин. сборник Львовского геолог. общ., 6, 1952.
7. Я. Я. Яржемский. О процессах силификации боратовых пород гипсовой шляпы Индерского поднятия. Печатается.
8. М. Г. Валяшко и А. И. Спирыгина. О действии на калиборит воды и водных растворов. Записки Всес. Минерал. об-ва, 80, 3, 1951.

М. Г. Валяшко

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ БОРА

Вопрос о дальнейшем направлении работ по химии и технологии бора целесообразно решать, исходя из знания закономерностей миграции бора и условий образования борных месторождений.

В связи с этим мне кажется полезным остановиться на некоторых чертах геохимии бора в процессе гипергенеза.

Определяющими миграцию в зоне гипергенеза можно считать следующие факторы:

1. Растворимость соединений, образованных данным элементом с главными (наиболее распространенными) элементами.

2. Распространенность ионов осадителей.

3. Концентрация водородных ионов.

4. Окислительно-восстановительный потенциал.

5. Адсорбция на твердых частичках.

6. Живое вещество.

Рассмотрим влияние перечисленных факторов на миграцию бора в зоне гипергенеза.

Основными миграционными формами бора в коре выветривания являются анионы BO_3''' , $\text{B}_4\text{O}_7''$, BO_2' и более сложные переходящие друг в друга анионы полиборных кислот.

Как можно убедиться из рассмотрения равновесных систем, содержащих соединения бора, переход этот осуществляется под влиянием рН и присутствия в растворе тех или иных катионов, различающихся своими основными свойствами.

Не вдаваясь в детальный анализ этого явления, заметим только, что эта особенность бора накладывает заметный отпечаток на природные процессы, сильно замедляя переходы к равновесному состоянию, и весьма осложняет экспериментальное исследование этих процессов. Отсюда и характерное свойство бора — давать метастабильные равновесия и сложные сочетания в борных минералах.

Хорошо растворимы только бораты щелочных металлов. Кальций и магний, два наиболее распространенных катионогенных элемента, образуют относительно малорастворимые соединения. И Са и Mg могут рассматриваться как ионы-осадители для борат-ионов. Однако избыток хлоридов этих металлов удерживает бор в растворе, образуя, надо думать, комплексные соединения.

С последним связано то, что, несмотря на наличие в растворе значительного количества ионов магния и отчасти ионов кальция, мы не наблюдаем выделения бора в твердую фазу в процессе сгущения морской воды вплоть до эвтоника. Концентрация бора в эвтоническом растворе во много раз превышает равновесную для кристаллизации соответствующих боратов магния. В наших опытах из эвтонической рапы Индерского озера, содержавшей около 1% B_2O_3 , выделение бората началось только через несколько лет стояния, причем содержание B_2O_3 упало до 0,45%.

Низкая растворимость соединений кальция и магния заметно ограничивает миграционную способность бора в условиях поверхности земли. Наиболее подвижен бор в кислой и особенно щелочной среде. Отсюда большая чувствительность бора к химическому составу природных вод и их типам.

Окислительно-восстановительный потенциал в пределах его изменения на поверхности земли не влияет на формы нахождения бора и его миграцию.

Характерной особенностью соединений бора является способность их адсорбироваться мелкодисперсным глинистым веществом. Природа этого процесса еще далеко не расшифрована и не ясна. Как показали результаты наших исследований, бор хорошо соосаждается с некоторыми соединениями железа, магния, марганца и др. Это явление, как нам кажется, играет очень большую роль в геохимии бора. Так, например, установленное В. Гольдшмитом и К. Петерсом повышенное содержание бора в глинистых и железорудных осадках морского происхождения связано с соосаждением бора с этими осадками.

Соосаждением бора с основными карбонатами магния следует объяснить повышенное содержание бора и даже наличие твердых боратов в осадках ранней степени сгущения морской воды. По Н. М. Страхову и Н. Д. Борнеман-Старынкевич, максимальное увлечение бора в донную фазу для соленосных отложений нижнепермского возраста Башкирского Приуралья отвечает границе между зонами карбонатной и сульфатной седиментации. Авторы объясняют увлечение бора в осадок его

адсорбцией глинистых материалов. Правильнее будет считать это соосаждением, что объясняет и приуроченность процесса именно к этой стадии осадконакопления. Соосаждением следует объяснять повышенное содержание бора в глинистых слоях соляных и калийных месторождений.

Живое вещество в некоторых своих проявлениях склонно концентрировать бор и откладывает свой отпечаток на его миграцию.

Таким образом, приведенный краткий обзор показывает, что факторами, которые могут вывести бор из растворенного состояния и привести к появлению концентраций бора в зоне гипергенеза, будут: образование труднорастворимых боратов кальция, магния, реже железа и др., соосаждение и адсорбция, живое вещество. В отдельных случаях, когда создаются особо благоприятные условия, возможна кристаллизация щелочных боратов и борной кислоты.

Как уже отмечалось, наибольшая подвижность бора будет в кислых и щелочных (карбонатных) водах. В водах сульфатных и хлоридных, отвечающих областям относительно высокой подвижности кальция (и магния), подвижность бора будет подавлена, и мы редко можем обнаружить в этих водах бор выше, чем в тысячных долях процента.

Следовательно, концентрации бора мы должны искать в зонах распространения кислых и щелочных вод и в областях их соприкосновения (смешения) с сульфатными и хлоридными водами, несущими ионы кальция и магния. Чем выше максимальная возможная концентрация бора в данном типе вод, тем большие количества бора могут быть этими водами перенесены и тем легче и более мощные месторождения могут образоваться из этих вод.

Область распространения кислых вод ограничена районами активной вулканической деятельности, и поэтому скопления бора, связанные с водами этого типа, приурочены именно к этим областям или их границам.

Щелочные (карбонатные) воды зачастую связаны с областями распространения кристаллических пород и районами затухающей вулканической деятельности. С этими областями связан ряд концентраций бора. Приуроченность бора к другим областям распространения щелочных вод пока еще мало изучена.

Рассеянный бор водами сульфатного и хлоридного типов сносится в конце концов в Мировой океан, который может

Схематическое разделение вторичных

А. — Концентрации бора, связанные с вулканической деятельностью и сбором продуктов выветривания кристаллических пород

Тип	Характеристика	Формы нахождения и проявления	Географическое положение наиболее известных и типичных месторождений	Максимальная концентрация B_2O_3 в %	Форма полезного ископаемого и типичные минералы
1	Концентрации, связанные с современной вулканической деятельностью	Фумаролы, соффионы и связанные с ними лагуны	Тоскана (Италия)	1	Растворы, пары, сассолин, аммониборит, лардерелит
2	Концентрации, связанные с затухающей вулканической деятельностью и собирающие ее продукты	Горячие источники	Горячие источники оз. Урмия (Иран), Лхасса (Тибет), Калифорния (США)	0,2	Растворы и бура
3	Концентрации, собирающие и концентрирующие продукты вулканической деятельности и продукты выветривания кристаллических пород, но непосредственно с вулканической деятельностью не связанные	Современные соляные озера и солончки (в американской литературе соляные болота)	Озера Сирлес-Лейк, Боракс-Лейк и др. в Калифорнии (США), оз. Бус-Тсе (Тибет)	0,1	Растворы и твердые осадки, бура, боронатро-кальцит
4	Концентрации, являющиеся продуктами метаморфизации месторождений типа А(3) или древними месторождениями типа А(3)	Отложения древних соляных озер	Крамер (США), Аскоты (Южн. Америка), Султан-Чаир (М. Азия)	до 50	Кернит, улесит, колеманит и др.

*) Таблица составлена автором в 1942 году, но опубликована не была. Здесь печатается

концентрации бора в зоне гипергенеза*

В. — Концентрации бора, связанные с Мировым океаном

Тип	Характеристика	Формы нахождения и проявления	Примеры типичных месторождений и их географическое положение	Максимальная концентрация B_2O_3 в %	Форма нахождения в них бора и типичные минералы
1	Концентрации бора в современных и ископаемых отложениях нормального моря и равных стадий сгущения морской воды	Некоторые глины, глинистые сланцы, железорудные месторождения. Некоторые осадки фаций повышенной солености	Глинистые сланцы Дортмунда, соленосные глины Вильгельмсгаля, глинистые прослои соляных месторождений, гипсово-доломитовые слои	0,5	Адсорбированный соосажденный бор. В некоторых случаях за счет диагенетических процессов наблюдается выделение боратовых минералов (гидроборатит, улексит, кургантит)
2	Концентрации бора, связанные с извлечением бора из морской воды живым веществом	Нефтяные воды и воды грязевых вулканов	Нефтяные воды Азербайджана и др. Сопочные воды Керченского, Таманского, Апшеронского полуостровов и др.	до 1	Растворы в редких случаях в небольших количествах, выделение буры и улексита
3	Концентрации бора, связанные с непосредственным сгущением морской воды или сбором продуктов выщелачивания осадочных пород, особенно морского происхождения	Современные соляные озера, морские, а также континентальные, но не связанные со сбором продуктов вулканической деятельности	Оз. Султан-Санджар (Ср. Азия), оз. Индер (Казахстан), залив Кара-Богаз-гол и многие другие	до 0,15	Растворы
4	Концентрации, связанные с ископаемыми соляными отложениями и продуктами их развития	Соляные отложения калийно-магниевых солей и продукты их размыва	Индер (СССР), Стассфурт (Германия)	до 45 (в отдельных участках)	Боратит, калиборит, сульфоборит, гидроборатит, ашарит (последний как продукт разрушения)

с небольшим изменением.

явиться источником боратовых месторождений на поверхности земли.

Таким образом, главными источниками бора, борных месторождений в зоне гипергенеза являются вулканизм и Мировой океан.

В соответствии с этим все месторождения бора, образующиеся в зоне гипергенеза, могут быть объединены в две большие группы:

А — концентрации бора, связанные с вулканической деятельностью и сбором продуктов выветривания кристаллических пород;

В — концентрации, связанные с Мировым океаном.

В прилагаемой таблице нами сделана попытка выделить главнейшие типы борных месторождений этих двух групп.

Как видно из таблицы, концентрации бора, связанные с вулканическими источниками бора, дают в зоне гипергенеза бораты кальция. Концентрации бора, связанные с морской водой и процессом ее сгущения, образуют бораты магния. Это отмечалось еще Кларком.

Следовательно, наиболее характерным осадителем для бора в зоне гипергенеза является кальций, тогда как магний является осадителем только в тех случаях, когда миграция и накопление бора связаны с испарением морской воды.

Приведенный в таблице материал по содержанию бора в месторождениях различных типов достаточно убедительно показывает, что высокое содержание бора обнаруживается только в месторождениях, относящихся к типам А₄ и В₄. Остальные типы вторичных концентраций бора в зоне гипергенеза (А₁, А₂, А₃, В₁, В₂ и В₃) характеризуются относительно невысоким содержанием бора. Но эти месторождения в отличие от месторождений типа А₄ и В₄ более широко распространены и более доступны.

Приведенный материал является, как нам кажется, убедительным доказательством того, что дальнейшей задачей исследователей и технологов должна быть разработка методов получения бора из месторождений с низким его содержанием.

Л. Е. Берлин

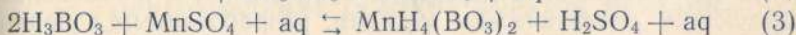
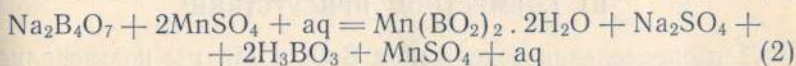
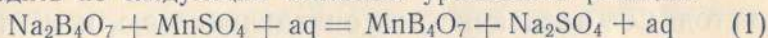
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАРГАНЦА, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЛАБЫХ РАСТВОРОВ

При производстве борной кислоты и буры из отечественных руд получают маточные растворы, содержащие борную кислоту, сульфат магния и серную кислоту или буру, сульфат натрия и соду.

Имеются также естественные растворы, содержащие борную кислоту или буру, хлористый натрий и др. примеси.

Для использования таких растворов предложено много способов. К этим способам относится также способ осаждения борной кислоты при помощи растворов сульфата марганца.

Взаимодействие между борной кислотой и сульфатом марганца или между бурой и сульфатом марганца должно происходить по следующим основным уравнениям реакций:



Для того чтобы процесс шел в нужном направлении, необходимо нейтрализовать образующуюся серную кислоту. Наиболее приемлемым для производственных условий является нейтрализация серной кислоты при помощи окиси кальция или окиси магния. При нейтрализации H_2SO_4 окисью кальция не происходит дополнительного введения магния в процесс. Но при этом осадок боратов марганца содержит также сульфат кальция, что увеличивает содержание в нем балласта и снижает концентрацию B_2O_3 . Кроме того, окись кальция будет частично взаимодействовать с MgSO_4 ; это должно привести к дополнительному образованию сульфата кальция и к некоторому осаждению вместе с боратами марганца и гидрата окиси магния. При нейтрализации окисью магния хотя и происходит

некоторое увеличение общего количества MgO в процессе, но зато отсутствуют нежелательные явления, имеющие место при работе с окисью кальция.

В литературе почти отсутствуют сведения о растворимости боратов марганца в воде и в растворах различных соединений. Имеющиеся же немногочисленные данные основываются на аналитическом определении содержания марганца в растворе и на его последующем пересчете на соединения боратов марганца.

Между тем в ряде наших исследований показано (количественно), что при внесении боратов марганца в воду происходит не только их растворение, но и частичное разложение. Присутствие в растворе борной кислоты уменьшает разложимость боратов марганца. Присутствие в растворе буры может привести к практически полному осаждению марганца. Присутствие в растворе сернокислого магния или хлористого натрия может значительно изменить как растворимость, так и разложимость боратов марганца. Поэтому была изучена растворимость при 25° образующихся в данных условиях боратов марганца в воде, в растворах борной кислоты и буры и в растворах сульфата магния и хлористого натрия.

Кроме равновесной растворимости, фиксировались также промежуточные результаты за различные отрезки времени, что в ряде случаев могло иметь практическое значение.

МЕТОДИКА АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ V_2O_5 И Mn ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ*

Для определения содержания V_2O_5 и Mn мы пользовались следующим аналитическим методом, разработанным в борной лаборатории НИУИФ [1]. Навеску раствора бората марганца переносят в мерную колбу и доводят до метки. Навеску осадка бората марганца вносят в коническую колбу, добавляют 40 мл 10% соляной кислоты и кипятят в течение 40 минут с обратным холодильником. После некоторого охлаждения содержимое переносят в мерную колбу и доводят до метки.

Часть раствора из мерной колбы, содержащую 0,03—0,05 г Mn, слабо подкисляют серной или азотной кислотой, помещают в коническую колбу на 250 мл, доводят объем примерно до 100 мл, нагревают до 60°, прибавляют 1 г персульфата калия или натрия и кипятят с обратным холодильником не менее 10

* Остальные компоненты (Cl, SO_3 , Mg) определялись обычными методами, принятыми в аналитической практике.

минут. После некоторого охлаждения и отстаивания осадка в течение 15 минут фильтруют через обычный фильтр и промывают три раза колбу и осадок горячей водой.

Промытый осадок вместе с фильтром переносят в колбу, где производилось осаждение и туда же приливают 30 мл 0,1 н щавелевой кислоты и 40 мл серной кислоты (1 : 4). Затем колбу нагревают до 80° (ни в коем случае не доводить до кипения), и после растворения осадка титруют 0,1 н раствором KMnO_4 .

$$\% \text{ Mn} = \frac{(a-b) \cdot 0,0027465 \cdot v \cdot 100}{n \cdot k}, \text{ где}$$

a — количество 0,1 н раствора щавелевой кислоты,

b — количество 0,1 н раствора KMnO_4 ,

v — разведение,

k — количество мл, взятое для титрования,

n — навеска,

0,0027465 — коэффициент для пересчета.

Фильтрат вместе с промывными водами (после выделения и промывки Mn) кипятят с обратным холодильником не менее 10 минут (для разрушения остатков персульфата); после охлаждения нейтрализуют осторожно мелом (прибавляя его в избытке), кипятят с обратным холодильником еще 20 минут и дальше поступают так, как это принято обычно при ацидиметрическом определении V_2O_5 в присутствии инвертного сахара.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОСАДКОВ БОРАТОВ МАРГАНЦА

Образцы боратов марганца для изучения растворимости получались в результате взаимодействия в течение двух часов при 25° растворов буры и сернокислого марганца или растворов буры, сернокислого марганца и едкого калия. При приготовлении первых двух образцов отношение молей $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{Mn}$ в исходной смеси реагентов составляло 1:1 и 2:1. При приготовлении третьего образца отношение молей $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{Mn} : \text{KOH}$ в исходной смеси реагентов составляло 1 : 1 : 1.

После отделения от жидкой фазы, отмывки и просушки между фильтровальной бумагой осадки имели следующее отношение в молях $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{Mn}$.

1-й образец — 1,24 : 1; 2-й образец — 1,57 : 1; 3-й образец — 1,03 : 1.

ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ БОРАТОВ МАРГАНЦА [2]

В таблицах 1, 2, 3, 4, 5 приведены данные по растворимости при 25° упомянутых трех образцов боратов марганца в воде, в слабых растворах борной кислоты или буры, в растворах сернокислого магния и хлористого натрия.

Из рассмотрения данных, приведенных в таблицах 1, 2, 3, 4, 5, видно следующее:

1. При растворении в воде

Максимальный переход V_2O_3 в раствор, составлявший 0,58%, наблюдался при растворении образца, содержащего отношение молей $V_2O_3 : MnO = 1,57 : 1$. Минимальный переход V_2O_3 в раствор (0,30) был получен при растворении третьего образца, имевшего отношение молей $V_2O_3 : MnO = 1,03 : 1$.

Концентрация V_2O_3 в растворе, полученная при растворении образцов боратов марганца, была недостаточна для пре-

Таблица 1

Растворимость боратов марганца в воде при 25°

№№ образцов	Через сколько часов отбирались пробы	Содержание в растворе в %		Отношения в растворе молей $V_2O_3 : MnO$	% V_2O_3 , соответствующ. содержанию MnO в растворе	В твердой фазе
		V_2O_3	MnO			
1. Отношение молей $V_2O_3 : MnO = 1,24 : 1$	2	0,17	0,07	2,46	0,09	Бораты марганца и гидраты окислов марганца
	6	0,25	0,08	3,19	0,10	
	24	0,29	0,09	3,26	0,11	
	48	0,30	0,09	3,38	0,11	
	96	0,33	0,08	4,30	0,10	
2. Отношение молей $V_2O_3 : MnO = 1,57 : 1$	2	0,28	0,09	3,15	0,14	
	6	0,54	0,06	9,13	0,09	
	24	0,58	0,04	14,72	0,06	
	48	0,57	0,03	19,05	0,05	
	96	0,58	0,03	19,63	0,05	
3. Отношение молей $V_2O_3 : MnO = 1,03 : 1$	2	0,21	0,04	5,33	0,04	
	6	0,25	0,04	6,34	0,04	
	24	0,26	0,04	6,60	0,04	
	48	0,30	0,04	7,61	0,04	
	96	0,30	0,04	7,61	0,04	

Таблица 2

Растворимость боратов марганца в слабых растворах борной кислоты при 25°

% В ₂ O ₃ в исходном растворе борной кислоты	Через сколько часов отбиралась проба #1	1-й образец, отношение молей В ₂ O ₃ : Mn = 1,24 : 1		2-й образец, отношение молей В ₂ O ₃ : Mn = 1,57 : 1		3-й образец, отношение молей В ₂ O ₃ : Mn = 1,03 : 1		В твердой фазе
		содержание в растворе в %						
		В ₂ O ₃	MnO	В ₂ O ₃	MnO	В ₂ O ₃	MnO	
0,5	2	0,70	0,06	0,98	0,11	0,60	0,12	Бораты марганца и гидраты окислов марганца
	6	0,70	0,08	0,95	0,10	0,50	0,09	
	24	0,70	0,11	0,90	0,03	0,50	0,05	
1,0	72	0,70	0,11	0,90	0,03	0,50	0,05	
	2	1,22	0,11	1,33	0,20	1,11	0,19	
	6	1,20	0,11	1,33	0,17	1,08	0,18	
" "	24	1,18	0,12	1,33	0,07	0,93	0,05	
	72	1,18	0,12	1,33	0,07	0,93	0,05	
	1,5	2	—	—	—	—	1,60	
6		—	—	—	—	1,50	0,26	
24		—	—	—	—	1,50	0,12	
72	—	—	—	—	1,50	0,12		

Таблица 3

Растворимость боратов марганца в слабых растворах буры при 25°

% В ₂ O ₃ в исходных растворах буры	Через сколько часов отбиралась проба	1-й образец, отношение молей В ₂ O ₃ : Mn = 1,24 : 1		2-й образец, отношение молей В ₂ O ₃ : Mn = 1,57 : 1		3-й образец, отношение молей В ₂ O ₃ : Mn = 1,03 : 1		В твердой фазе
		содержание в растворе в %						
		В ₂ O ₃	MnO	В ₂ O ₃	MnO	В ₂ O ₃	MnO	
0,5	2	0,57	0,01	0,62	0,02	0,51	0,03	Бораты марганца и гидраты окислов марганца
	6	0,55	Следы	0,65	0,01	0,58	0,02	
	24	0,67	"	0,80	Следы	0,53	Следы	
	72	0,67	"	0,81	"	0,32	"	
1,0	240	0,67	"	0,80	"	0,32	"	
	2	0,96	"	1,18	—	0,98	0,02	
	6	0,98	"	1,17	"	0,96	0,02	
	24	1,00	"	1,14	"	0,94	Следы	
1,5	72	0,98	"	1,14	"	0,94	"	
	2	1,49	0,01	1,53	0,01	1,38	0,02	
	6	1,49	Следы	1,61	0,01	1,36	0,03	
	24	1,49	"	1,62	Следы	1,36	Следы	
72	1,49	"	1,62	"	1,36	"		

Растворимость боратов марганца в растворах сернокислого магния при 25°

% MgO в растворе	Через сколько часов отобраны пробы	2-й образец, отношение молей $B_2O_3:MnO = 1,57:1$				3-й образец, отношение молей $B_2O_3:MnO = 1,03:1$				В твердой фазе
		содержание в растворе в %		отношение в растворе молей $B_2O_3:MnO$	% B_2O_3 , соответствующ. со-держан. MnO в растворе	содержание в растворе в %		отношение в растворе молей $B_2O_3:MnO$	% B_2O_3 , соответствующ. со-держан. MnO в растворе	
		B_2O_3	MnO			B_2O_3	MnO			
2	2	0,34	0,13	2,66	0,20	0,13	0,11	1,20	0,11	Бораты марганца и гидраты окислов марганца
"	6	0,36	0,14	2,66	0,22	0,16	0,13	1,25	0,13	
"	24	0,36	0,14	2,66	0,22	0,19	0,10	1,92	0,10	
"	72	0,34	0,13	2,66	0,20	0,22	0,10	2,23	0,10	
"	96	0,34	0,13	2,66	0,20	0,22	0,10	2,23	0,10	
4	2	0,38	0,17	2,26	0,27	0,15	0,13	1,15	0,13	
"	6	0,43	0,18	2,42	0,28	0,18	0,15	1,22	0,15	
"	24	—	0,16	—	—	0,19	0,13	1,48	0,13	
"	72	0,43	0,17	2,56	0,27	0,22	0,15	1,49	0,15	
"	96	0,43	0,17	2,56	0,27	0,22	0,15	1,49	0,15	
6	2	0,43	0,20	2,18	0,31	0,22	0,16	1,39	0,16	
"	6	0,39	0,20	2,00	0,31	0,32	0,21	1,55	0,21	
"	24	0,39	0,20	2,00	0,31	0,34	0,22	1,57	0,22	
"	72	0,41	0,20	2,10	0,31	0,30	0,15	2,03	0,15	
"	96	0,41	0,20	2,10	0,31	0,30	0,15	2,03	0,15	
8	2	0,48	0,23	2,12	0,36	0,21	0,15	1,42	0,15	
"	6	—	0,25	—	—	0,27	0,24	1,14	0,24	
"	24	0,50	0,24	2,11	0,38	0,30	0,24	1,27	0,24	
"	72	0,50	0,25	2,03	0,39	0,30	0,22	1,38	0,22	
"	96	0,50	0,25	2,03	0,39	0,30	0,22	1,38	0,22	

дотвращения их частичного разложения. Во всех случаях имело место значительное разложение боратов марганца и частичное осаждение марганца. Этим объясняется значительное увеличение в растворе отношения молей $B_2O_3:Mn$ по сравнению с названным отношением в исходных образцах.

Следовательно, приведенные в литературе немногочисленные данные по растворимости боратов марганца в воде, основанные на содержании Mn в растворе, являются недостаточно точными.

Переход B_2O_3 в раствор в течение первых двух часов был во всех случаях значительно меньшим, чем в последующие отрезки времени.

Таблица 5

Растворимость боратов марганца в растворах хлористого натрия при 25°

% NaCl в растворе	Через сколько часов отбиралась проба	2-й образец, отношение молей $B_2O_3:MnO=1,57:1$				3-й образец, отношение молей $B_2O_3:MnO=1,03:1$				В твердой фазе
		содержание в растворе в %		отношение в растворе молей $B_2O_3:MnO$	% B_2O_3 , соответствующ. содержанию MnO в растворе	содержание в растворе в %		отношение в растворе молей $B_2O_3:MnO$	% B_2O_3 , соответствующ. содержанию MnO в растворе	
		B_2O_3	MnO			B_2O_3	MnO			
10	2	0,18	0,07	2,71	0,11	0,13	0,07	1,89	0,07	Бораты марганца и гидраты окислов марганца
"	6	0,20	0,07	2,90	0,11	0,15	0,07	2,17	0,07	
"	24	0,23	0,07	3,33	0,11	0,20	0,07	2,90	0,07	
"	48	0,22	—	—	—	0,25	0,08	3,19	0,08	
"	72	0,25	—	—	—	0,37	0,10	3,75	0,10	
"	192	0,32	0,10	3,24	0,16	0,35	0,10	3,55	0,10	
"	480	0,32	0,10	3,24	0,16	0,35	0,10	3,55	0,10	
17	2	0,17	0,07	2,46	0,11	0,10	0,07	1,45	0,07	
"	6	0,44	0,07	6,33	0,11	0,18	0,07	2,61	0,07	
"	24	0,47	0,07	6,81	0,11	0,20	0,07	2,90	0,07	
"	48	0,41	0,07	5,95	0,11	0,20	0,07	2,90	0,07	
"	72	0,35	0,10	3,55	0,16	0,39	0,10	3,95	0,10	
"	192	0,33	0,10	3,34	0,16	0,40	0,11	3,68	0,11	
"	480	0,33	0,10	3,34	0,16	0,40	0,11	3,68	0,11	
25	2	0,16	0,07	2,32	0,11	0,13	0,07	1,89	0,07	
"	6	0,35	0,07	5,21	0,11	0,15	0,07	2,17	0,07	
"	24	0,41	0,07	5,95	0,11	0,15	0,07	2,17	0,07	
"	48	0,38	0,07	5,51	0,11	0,15	0,07	2,17	0,07	
"	72	0,38	0,10	3,85	0,16	0,16	—	—	—	
"	192	0,37	0,10	3,75	0,16	0,22	0,11	2,03	0,11	
"	480	0,37	0,10	3,75	0,16	0,22	0,11	2,03	0,11	

2. При растворении в растворах борной кислоты

Во всех случаях переход B_2O_3 из боратов марганца в раствор был меньшим, чем при их растворении в чистой воде. Следовательно, если здесь и имело место образование боратов марганца с большим отношением $B_2O_3:Mn$, чем в исходных образцах, то оно было лишь частичным. Возможно также, что образовавшееся в данном случае некоторое количество новых соединений разрушалось водой и марганец снова переходил в осадок в виде его гидратов окислов. На последнее обстоятельство указывает то, что во многих случаях вначале в раствор переходило больше марганца, чем его оставалось там

после длительного выдерживания сосудов в термостате. Общая концентрация V_2O_3 в растворе была выше, чем при растворении боратов марганца в воде.

Конечное содержание Mn в растворе было в данном случае несколько выше, чем при растворении боратов марганца в воде. Но концентрация MnO в растворе была все же значительно меньшей, чем содержание V_2O_3 , и не превышала 0,12%.

3. При растворении в растворах буры

Везде концентрация V_2O_3 в растворе была ниже, чем при растворении этих же образцов боратов марганца в растворах борной кислоты. В ряде случаев общая концентрация V_2O_3 в насыщенных растворах была ниже, чем в исходных растворах буры, взятых для растворения боратов марганца.

В большинстве случаев концентрация MnO в растворе не превышала 0,01—0,03%, а в конечных растворах оставались лишь следы MnO.

Указанное объясняется тем, что в щелочной среде процессы осаждения и разложения боратов марганца происходят более интенсивно. Иногда здесь происходит также образование соединений с большим отношением V_2O_3 : Mn, чем в исходных образцах. Последнее замечание относится к третьему образцу, при растворении которого во всех взятых для этой цели растворах буры наблюдалось уменьшение в них общей концентрации V_2O_3 . Следовательно, в данном случае наблюдался частичный переход V_2O_3 в осадок в виде боратов марганца.

4. При растворении в растворах сернокислого магния

Присутствие сернокислого магния уменьшало переход V_2O_3 в раствор. Но это уменьшение происходило неодинаково для различных образцов боратов марганца. Минимальный переход V_2O_3 в раствор из третьего образца наблюдался при содержании в растворе 2—4% MgO; в этом случае равновесная концентрация V_2O_3 не превышала 0,22%. При повышении концентрации сернокислого магния в растворе до содержания в нем 6 и 8% MgO переход V_2O_3 в раствор увеличивался до 0,3%.

Для второго образца минимальный переход V_2O_3 в раствор (концентрация 0,34%) наблюдался при содержании в нем 2%

MgO; повышение концентрации сернистого магния в растворе до содержания 4,6 и 8% MgO способствовало увеличению перехода V_2O_3 в раствор соответственно до 0,43, 0,41, и 0,50%.

Переход MnO в раствор повышался по мере увеличения в нем концентрации сернистого магния. В ряде случаев содержание V_2O_3 и MnO в растворе почти соответствовало их отношению в исходных образцах боратов марганца. Следовательно, присутствие в растворе сернистого магния способствует уменьшению разложения боратов марганца и большая часть V_2O_3 в растворе характеризует растворимость (а не разложение) боратов марганца.

При растворении второго образца продолжительность выдерживания сосуда в термостате почти не влияла на переход в раствор V_2O_3 и MnO. Иначе вел себя третий образец: здесь минимальный переход в раствор V_2O_3 наблюдался при двухчасовой продолжительности процесса; увеличение продолжительности процесса увеличивало концентрацию V_2O_3 в растворе.

5. При растворении в растворах хлористого натрия

Переход V_2O_3 из второго образца в раствор хлористого натрия был ниже, чем при растворении этого образца в воде. Но увеличение концентрации хлористого натрия в растворе способствовало повышению в нем концентрации V_2O_3 .

Переход V_2O_3 из третьего образца в раствор хлористого натрия был ниже, чем при растворении этого образца в воде только при максимальном содержании NaCl (25%). При других концентрациях хлористого натрия в растворе (17 и 10%) концентрация V_2O_3 была несколько выше, чем в чистой воде.

Во всех случаях за первые два часа, а иногда и через шесть часов, переход V_2O_3 в раствор хлористого натрия был значительно ниже, чем при растворении образцов в чистой воде.

Концентрация MnO в растворах хлористого натрия была почти везде одинаковой и повышалась по мере удлинения продолжительности процесса.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОПЫТОВ

Из приведенных данных по растворимости боратов марганца видно, что данный метод осаждения борной кислоты и

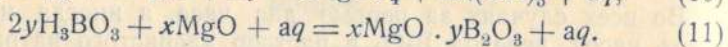
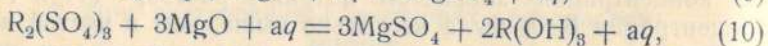
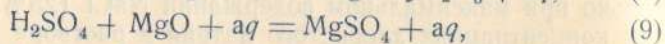
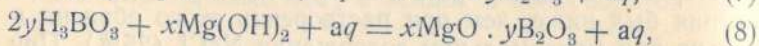
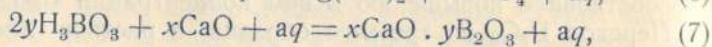
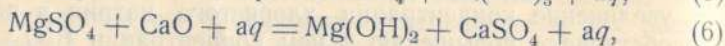
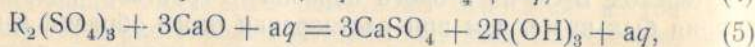
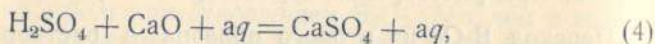
буры может быть применен лишь для достаточно концентрированных исходных растворов. Такими растворами могут быть:

- 1) маточные растворы от производства борной кислоты и
- 2) маточные растворы после упарки и выделения бикарбоната натрия и буры из буровых вод.

Ниже приводятся основные результаты из технологических опытов по осаждению борной кислоты и буры из таких растворов.

а) При осаждении борной кислоты из маточных растворов от производства борной кислоты
[1, 3, 4, 5]

Маточные растворы от производства борной кислоты содержат от 1,3 до 2% B_2O_3 , от 21 до 24% $MgSO_4$, от 0,2 до 1,2% $R_2(SO_4)_3$, от 0,2 до 0,6% H_2SO_4 и незначительные количества других примесей. Поэтому при обработке маточных растворов сульфатом марганца и окисью кальция или окисью магния должны были иметь место следующие основные реакции:



Эти реакции могли несколько изменить содержание B_2O_3 в конечных фильтратах по сравнению с вышеприведенными данными. Кроме того, при проведении технологических опытов выяснилось, что лучше всего процессы взаимодействия между реагентами происходят при 70—95°. Последующее охлаждение смеси реагентов нецелесообразно, так как для этого необходимо иметь в производственных условиях большие емкости специальных кристаллизаторов. Поэтому содержание B_2O_3 в конечных фильтратах было несколько более высоким и составляло:

при нейтрализации окисью кальция — 0,37 — 0,60%;
 при нейтрализации окисью магния — 0,40 — 0,55%.

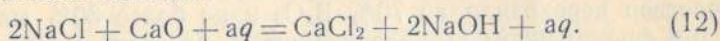
Отношение $\frac{\text{MgO}}{\text{B}_2\text{O}_3}$ в осадках составляло:

при нейтрализации окисью кальция (после отмывки)
 1,25 — 3,04;

при нейтрализации окисью магния (после отмывки) 0,62 —
 1,03.

б) При осаждении борной кислоты из буровых вод [6]

Фильтраты после выделения бикарбоната натрия и буры содержали 0,82% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,57% B_2O_3), 17,8% NaCl и 0,55% Na_2CO_3 . После обработки таких фильтратов при 20° сульфатом марганца и окисью кальция в растворе оставалось 0,30% B_2O_3 . Эта концентрация B_2O_3 несколько выше, чем концентрация B_2O_3 , полученная при изучении растворимости боратов марганца (0,13 — 0,18%). Возможно, что это объясняется частичным получением боратов кальция, растворимых в избытке NaOH , образующегося вследствие взаимодействия NaCl с окисью кальция:



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСАДКА БОРАТОВ МАРГАНЦА, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Наиболее простым является использование подсушенного осадка в качестве удобрения — непосредственно или после добавки к суперфосфату. В первом случае не имеет значения содержание в осадке магния и сульфата кальция, которые так же, как и марганец, иногда являются дополнительными полезными веществами для растений.

Но часто необходимо повысить использование боратого сырья на товарную борную кислоту. В этом случае осадок боратов должен быть дополнительно переработан на борную кислоту. Но при этом уже имеет значение отношение $\frac{\text{MgO}}{\text{B}_2\text{O}_3}$ в осадке, так как после обработки его серной кислотой в раствор вместе с борной кислотой перейдет также и магний в виде MgSO_4 .

Были изучены условия извлечения борной кислоты из осадка боратов путем выщелачивания его водой. Для этой

цели выщелачиванию подвергались влажные осадки, а также осадки после их обезвоживания при температурах 60—600°. При этом была изучена также скорость обезвоживания осадков при разных температурах.

По литературным данным [7], обезвоживание осадка бората марганца, приготовленного из буры и сульфата марганца (без добавления щелочи), происходит следующим образом:

t°	Остаток H_2O в осадке в %
100	19,00
170	11,45
195—220	10,43
255	9,71
295—305	7,20
Красное каление	2,87

Полученные нами результаты (см. табл. 6) уточняют и дополняют эти данные.

Выщелачивание осадков водой при 95—100° показало следующее [2, 8].

При обычном выщелачивании и промывке осадка водой в раствор переходило до 70% B_2O_3 и не более 30% марганца. При фракционном выщелачивании в раствор переходило до 88% B_2O_3 и до 30% Мп. Можно ожидать, что в данном случае может быть достигнуто практически полное извлечение бора в раствор.

Извлечение бора из осадков, обезвоженных при температуре не выше 500°, происходило так же, как и из необезвоженных осадков. Но степень перехода Мп в раствор была при этом не более 4%.

Извлечение бора из осадков, обезвоженных при 600°, составляло всего несколько процентов.

Полученные данные позволяют утверждать, что в процессе подсушки осадков до 500° и при их дальнейшем выщелачивании происходит разложение боратов марганца, переход в раствор борной кислоты и окисление и осаждение Мп. При 600°, по видимому, образуются другие соединения боратов марганца, не разрушающиеся при обработке водой на воздухе.

ОСАЖДЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОМОЩИ MgO

Ряд сотрудников отдельных институтов и заводов (Костюковский, Микеров, Соколовский, Фискина, Берлин и др.) раз-

Таблица 6

Скорость и степень обезвоживания образцов боратов

Образец бората марганца, приготовленный без добавления щелочи					Образец бората марганца, приготовленный из буры				
условия обезвоживания		содержание в обезвоженных осадках в %			условия обезвоживания		содержание в обезвоженных осадках в %		
№	продолжительность в часах	B ₂ O ₃	MnO	H ₂ O по разности	№	продолжительность в часах	B ₂ O ₃	MnO	H ₂ O по разности
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
60	1	40,0	36,92	23,08	60	1	39,65	40,26	20,09
"	3	41,05	37,84	21,11	"	3	40,35	40,96	18,69
"	6	42,26	38,77	18,97	"	6	41,65	42,45	15,90
"	24	43,85	40,47	15,68	"	24	41,65	42,49	15,86
100	1	40,20	37,06	22,74	100	1	40,00	40,54	19,46
"	3	42,31	39,05	18,64	"	3	41,05	41,68	17,27
"	6	44,67	41,18	14,15	"	6	42,17	42,74	15,08
"	24	45,35	41,82	12,83	"	24	42,17	42,71	15,11
170	1	44,28	40,83	14,89	170	1	41,44	42,03	16,53
"	3	47,98	44,23	7,79	"	3	46,54	47,22	6,24
"	6	49,65	45,80	4,55	"	6	47,76	48,42	3,82
300	0,25	51,28	47,22	1,50	300	0,25	49,00	49,70	1,30
"	0,50	51,55	47,54	0,71	"	0,50	49,43	40,13	0,44
"	1	51,58	47,57	0,85	"	1	49,40	50,13	0,47
400	0,25	51,25	47,29	1,46	400	0,25	49,00	49,70	1,30
"	0,50	51,35	47,36	1,29	"	0,50	49,30	49,98	0,72
"	1	51,20	47,22	1,58	"	1	49,30	50,00	0,70
500	0,25	51,50	47,53	0,97	500	0,25	49,11	49,89	1,05
"	0,50	51,65	47,64	0,71	"	0,50	49,40	50,15	0,45
"	1	51,70	47,71	0,59	"	1	49,37	50,06	0,57
600	0,25	51,33	47,33	1,34	600	0,25	49,36	50,08	0,56
"	0,50	51,65	47,64	0,71	"	0,50	49,44	50,13	0,43
"	1	51,92	47,85	0,23	"	1	49,55	50,27	0,18

работывали методы использования борной кислоты из маточных растворов от производства борной кислоты при помощи окиси магния. При этом предполагалось, что при введении MgO получают более растворимые бораты магния, что позволяет вывести в осадок значительную часть MgSO₄ без существенных потерь борной кислоты. Остаток MgSO₄ и всю борную кислоту из маточных растворов можно было бы возвратить в процесс и этим самым повысить выходы товарной борной кислоты. Однако эти методы до сих пор не дали положительных результатов, которые позволили бы внедрить их в промышленность.

В других институтах (Валяшко, Рза-Заде и др.) разрабатывались методы соосаждения борной кислоты при помощи MgO . Однако в этих работах при значительной степени осаждения борной кислоты из очень разбавленных растворов получались осадки, содержащие B_2O_3 не более 4% в сухом веществе, и большое отношение $\frac{MgO}{B_2O_3} = \frac{15-100}{1}$.

Л. Е. Берлиным и Л. Ф. Ветровой предложен метод осаждения борной кислоты из маточных растворов при помощи умеренных количеств MgO . В определенных условиях получался осадок боратов магния, а в фильтрате оставались незначительные количества B_2O_3 . Полученный осадок содержал до $\frac{3MgO}{1B_2O_3}$. Такой осадок может быть использован:

- 1) как сырье для получения борной кислоты;
- 2) как борамагниевое удобрение;
- 3) как добавка к суперфосфату для получения борофосфорного удобрения;
- 4) в стекольной промышленности и т. д.

Результаты лабораторной работы были проверены в производственных условиях на Актюбинском химкомбинате, где были получены аналогичные данные.

Работа продолжается в направлении изучения физико-химических свойств осадка боратов магния, более полного осаждения борной кислоты при меньших нормах MgO и в некоторых других направлениях.

КРАТКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время имеются рациональные методы использования большей части борной кислоты из маточных растворов от производства борной кислоты и буры при помощи сульфата марганца и окиси магния или окиси кальция, а также только при помощи окиси магния. Эти же методы могут быть применены и к другим растворам, содержащим более 0,3% B_2O_3 . Задача состоит в том, чтобы упростить эти методы и добиться возможности их применения для более разбавленных растворов борной кислоты и буры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Берлин и Ц. Г. Берлин. Получение боратов марганца. НИУИФ, ч. I, Т-7022.
2. Л. Е. Берлин, С. И. Колотилин и Н. М. Фролова. Изучение свойств боратов марганца, НИУИФ, Т-7592.
3. Л. Е. Берлин и Ц. Г. Берлин. Получение боратов марганца. НИУИФ, ч. II, Т-7023.
4. Л. Е. Берлин и Ц. Г. Берлин. Получение боратов марганца. НИУИФ, ч. III, Т-7205.
5. Л. Е. Берлин и Л. Ф. Ветрова. Лабораторная проверка осаждения B_2O_3 марганцовым методом с целью использования борной кислоты из маточных растворов. НИУИФ, Т-8193.
6. В. Т. Микеров. Разработка технологической схемы получения буры из щелочных вод Бакинского щелочного месторождения. НИУИФ, Т-7295.
7. Hartley and Ramage. Journ. Chem. Soc. 63—129 (1893).
8. Л. Е. Берлин и С. И. Колотилин. Изучение свойств боратов марганца. НИУИФ, Т-7389.

Г. К. Года

ИЗВЛЕЧЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ И СБРОСНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Для расширения сырьевой базы соединений бора большой интерес представляют некоторые природные рассолы, которые содержат небольшие количества бора. Рапы некоторых солевых озер содержат вместе с хлористыми и сернокислыми солями калия, натрия и магния около 0,02% B_2O_3 . Приблизительно такой процент бора находится в некоторых буровых водах Кавказа. Сравнительно богата бором рапа Индерского озера, которая содержит до 0,06% B_2O_3 . Кроме того, в Крыму имеются грязевые озера с еще большим содержанием бора — около 1% и даже больше. Отходы некоторых борообработывающих заводов содержат до 1,5% B_2O_3 . Наша задача — найти практически применимый способ извлечения бора из этих вод.

Надо признаться, что пока эта проблема еще далеко не разрешена. Исследования затрудняются не только небольшим содержанием бора в этих водах, а теми огромными количествами посторонних веществ, которые препятствуют выделению борной кислоты. Содержание гигроскопических солей делает невозможным повышение содержания бора испарением до желаемой концентрации.

Эту тему Институт химии Академии наук Латвийской ССР разрабатывал в двух направлениях:

- 1) выделение бора в виде труднорастворимых соединений;
- 2) выделение бора с применением ионитов.

Для выяснения возможности выделения бора в виде труднорастворимых солей исследованы условия образования боратов кальция и магния, так как только эти катионы могут быть использованы в производственных условиях.

Был приготовлен раствор борной кислоты, к которому прибавлялся едкий натр с таким расчетом, чтобы отношение $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$

менялось от 6 до 0,5. Для таких растворов рН находится между 7 и 10,5. К растворам прибавлялся также хлористый кальций в таком количестве, чтобы на один атом бора приходился один атом кальция. Начальная концентрация B_2O_3 до прибавления хлористого кальция была 0,7%.

Опыты проводились в четырех сериях. Чтобы иметь суждение о скорости осаждения, анализ твердой и жидкой фаз в одной серии производился три раза: сейчас же после соединения растворов, через 24 часа и через 48 часов.

Из полученных данных можно сделать следующие заключения. Если рН раствора ниже 8, то хлористый кальций при содержании в растворе 0,7% B_2O_3 осадка не дает. Самые основные растворы бората натрия дали в твердой фазе кристаллы дибората кальция, а остальные — некристаллические осадки, состав которых довольно близко подходит к иньониту. Содержание B_2O_3 в осадках было около 40%. Несмотря на то, что осадки не были кристаллическими, они все-таки хорошо фильтровались. Оптимальные условия осаждения наблюдались для бората натрия с составом $Na_2O \cdot 1,5B_2O_3$, что соответствует рН = 9,5. В этом случае концентрация B_2O_3 в жидкой фазе была 0,25%, а в твердую фазу перешло 65% первоначального количества B_2O_3 . Скорость осаждения с хлористым кальцием такова, что через 24 часа почти весь осаждаемый борат уже находится в осадке; количество осадка через 48 часов лишь на немного больше, чем через 24 часа.

Кроме того, исследовалось осаждение бората хлористым кальцием при рН = 11. Исходный раствор содержал 1% B_2O_3 . Хлористый кальций прибавлялся от 12 до 133 г/л, считая на безводную соль. В твердой фазе был диборат кальция. С возрастанием концентрации хлористого кальция содержание B_2O_3 в жидкой фазе сперва уменьшается, а потом увеличивается. Небольшой избыток хлористого кальция понижает содержание борат-ионов; согласно произведению растворимости, при дальнейшем повышении концентрации хлористого кальция начинает действовать солевой эффект. Максимум осаждения наблюдался при содержании $CaCl_2$ 33 г/л; в жидкой фазе оставалось 0,14% B_2O_3 .

Опыты с хлористым магнием были проведены в двух сериях. Приготавливались растворы борной кислоты, к которым прибавлялся едкий калий, чтобы отношение $\frac{B_2O_3}{K_2O}$ было 2; 1,7; 1,4; 1,1; 0,8; 0,5 и 0,3.

Хлористый магний прибавлялся из расчета, чтобы на 1 V_2O_3 был 1 MgCl_2 . Исходная концентрация была 1% V_2O_3 . Чтобы судить о влиянии посторонней соли, в параллельной серии было прибавлено 10 г KCl на 100 мл раствора.

Кристаллизация в обеих сериях протекала медленно. Поэтому ход осаждения контролировался анализом жидкой фазы через 4, 13, 28, 33, 39, 52, 83 и через 123 дня. Кристаллические, легко фильтруемые осадки получились только в первых опытах обеих серий, т. е. при $\frac{\text{V}_2\text{O}_3}{\text{K}_2\text{O}} = 2; 1,7 \text{ и } 1,4$. В осталь-

ных опытах обеих серий осадки были объемистые, трудно-фильтруемые. Из полученных данных можно сделать следующие заключения. Осаждение борной кислоты в виде боратов магния протекало значительно медленнее, чем при осаждении в виде боратов кальция. Главная масса осаждаемой борной кислоты в виде боратов магния выпадает в течение 28—33 дней. Оптимальные условия осаждения имеются, когда отношение $\frac{\text{V}_2\text{O}_3}{\text{K}_2\text{O}}$ около 1,4, т. е. при $\text{pH} = 8-9$.

Неосаждаемая концентрация при оптимальных условиях равна 0,3% V_2O_3 . В твердой фазе у кристаллических осадков был индерит, но с 17 молекулами воды. Присутствие хлористого калия до 100 г/л не оказывает заметного влияния на реакцию.

Был приготовлен раствор, который содержал на 100 г раствора 46 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 4 г буры. Прозрачный раствор перемешивался. Через неделю получился 1 г кристаллического индерита с содержанием 32% V_2O_3 .

В 0,06% раствор V_2O_3 было прибавлено 20 г кристаллического хлористого магния на 100 мл раствора; осаждалось карбонатом натрия. Удалось связать в твердой фазе 35—40% бора.

Из опытов с кальцием и магнием видно, что при получении хорошо фильтруемых осадков с высоким содержанием бора предельная концентрация бора, которая остается в жидкой фазе, равняется приблизительно 0,2—0,3% V_2O_3 . Ниже этой концентрации можно получить осадки с небольшим содержанием бора, которые трудно фильтруются. Во всех случаях для максимального извлечения бора существенно повысить pH раствора до 8—9. Но такое повышение pH может вызвать осаждение гидроокисей. В случае магния появление

осадка зависит от порядка прибавления реагирующего вещества. При вливании раствора хлористого магния в раствор бората перемешиванием можно воспрепятствовать образованию гидроокиси, и тогда удастся получить пересыщенный раствор бората магния. При обратном действии, т. е. при вливании бората в раствор солей магния, всегда образуется осадок. Отходы заводов борной кислоты являются насыщенными растворами сульфата магния и борной кислоты. Выделение борной кислоты из таких растворов в виде индерита происходит при повышении рН раствора до 8—9 без выделения осадков гидроокиси магния. Таким образом, искусственно приготовленный пересыщенный раствор бората магния выделяет кристаллический индерит. Кристаллизацию можно ускорить перемешиванием, прививкой или ультразвуком, который на основании наших опытов является весьма энергичным способом установления равновесия.

Что касается природных рассолов с содержанием сотых долей процента борного ангидрида, то для осаждения необходима предварительная концентрация рассола, что при сухих климатических условиях весьма реально. Потом можно выделить борную кислоту в виде боратов кальция или магния. Так как каждое озеро имеет свой химический состав, то этот вопрос приходится решать для каждого озера индивидуально.

Опыты с ионитами. В последние 10—15 лет широко применяются ионнообменные смолы для выделения разных веществ из растворов. Связывание борной кислоты с анионитами в литературе пока не описано. Но в литературе описано отделение борной кислоты с катионитами. Так, например, в 1950 году Рябчиков и Данилова описали поглощение бора в виде трехвалентного положительного иона B^{+++} на катионит вофатит Р. Существование такого B^{+++} в водном растворе невозможно, но возможна реакция гидроксильной группы борной кислоты с гидроксильной группой катиона. Связывание представляет образование кислотного эфира борной кислотой и гидроксильными группами вофатита. Такие реакции давно известны, например, образование эфиров при взаимодействии борной кислоты с маннитом или глицерином. В последние годы описаны некоторые способы анализа гальванических ванн с применением катионитов. Такие металлы, как никель, медь, отделяют катионитами и в фильтрате титруют борную кислоту.

Нами исследованы сильно основные аниониты марок МГ, ММГ-1, ДН, НО и др. После регенерации бикарбонатом натрия при динамических условиях в колонне они не связывали

борную кислоту. При повторении опытов в статических условиях было установлено, что чистая борная кислота все-таки связывается. Процесс связывания борной кислоты имеет другой характер, чем связывание сильных электролитов. Если у сильных электролитов равновесие достигается скоро — в течение минут, то у борной кислоты этот процесс требует нескольких дней. Способность поглощения зависит также от способа регенерации анионита. Регенерация бикарбонатом дает также в статических условиях плохие результаты. Лучше действует бикарбонат натрия, но самые лучшие результаты получаются регенерацией едким натром. Иониты марок ММГ-1, МГ, ТН, Н связывают из раствора, содержащего 0,2% B_2O_3 , до 90% борной кислоты; в жидкой фазе остается от 0,02 до 0,03% B_2O_3 . Значит, аниониты можно применять в случаях, где осаждение кальцием и магнием уже невозможно.

Но эти опыты пока проделаны только с чистыми растворами борной кислоты, без присутствия солей.

В. Ф. Бойко

СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ (АМОРФНЫХ) БОРАТОВ МЕДИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ СОСТАВА ПО МЕТОДУ ИНДИФЕРЕНТНОГО КОМПОНЕНТА

Литературные данные о боратах меди противоречивы. Авторами, исследовавшими продукты взаимодействия растворов солей меди и боратов щелочных металлов, описано много соединений — боратов меди, которые сильно различаются по составу. Это многообразие соединений оспаривается другими авторами. Из приведенной таблицы 1 видно, как разнообразен состав описанных соединений. Эти данные свидетельствуют о том, что не решен вопрос не только о составе боратов меди, но и о самом их существовании.

Данное исследование имеет целью установить, являются ли продукты взаимодействия растворов солей меди и боратов щелочных металлов индивидуальными соединениями — боратами меди — и, если эти продукты представляют собой химические соединения, определить их состав.

Решение этого вопроса представляет интерес не только в теоретическом, но и в практическом отношении, так как дает возможность выяснить характер процесса поглощения соединений бора медными солями из водных растворов.

При сопоставлении литературных данных о боратах меди обращает на себя внимание то, что в них нет совпадения результатов исследований разных авторов.

Вызывает сомнение также большое количество описанных соединений. Следует отметить, что данные о составе этих боратов меди получены в большинстве случаев путем обычного химического анализа, т. е. методом препаративной химии.

Если в результате смешения растворов солей меди и боратов щелочных металлов и образуются химические соединения — бораты меди, то эти соединения по своей природе должны сильно гидролизироваться. Определение их состава обычными методами химического анализа, т. е. выделением ве-

Таблица 1

№№ п/п	Авторы	Способы и условия получения и обработки препарата	Химический состав
1	Розе	Смешением концентрированных растворов CuSO_4 и буры	$33\text{CuO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \times$ $\times 33\text{H}_2\text{O}$
2	"	После промывания осадка холодной водой	$2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	"	При промывании осадка горячей водой	$2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	"	При промывании $2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ холодной водой	$4\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
5	"	Смешиванием эквимолекулярных количеств CuSO_4 и буры	$3\text{CuO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
6	"	После промывания холодной водой осадка	$3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
7	"	Смешением разбавленных холодных растворов CuSO_4 и буры	$5\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
8	"	Смешением горячих растворов CuSO_4 и буры	$11\text{CuO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \times$ $\times 11\text{H}_2\text{O}$
9	"	Прибавлением буры к горячему раствору CuSO_4	$11\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
10	Лаурент	Прибавлением буры к горячему раствору CuSO_4 и высушиванием при 100°	$2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \times$ $\times 1,25\text{H}_2\text{O}$
11	Пастернак	Нагреванием холодных растворов двух частей CuSO_4 и одной части буры	$5\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
12	"	Нагреванием растворов одного моля ацетата меди и двух молей B_2O_3 в аммиаке	$\text{CuB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{NH}_3 \times$ $\times 6\text{H}_2\text{O}$
13	Квартлер	Выпариванием раствора одного моля $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с двумя молями H_3BO_3 и плавлением в платиновом тигле	$\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ или $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$
14	"	Нагреванием смеси из трех молей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и двух молей B_2O_3 до восстановления	$3\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ или $\text{Cu}_6\text{B}_4\text{O}_9$
15	Туннерманн	Осаждение из растворов солей меди бурой	Нет доказательств определенного соединения
16	Левы и Кастелани	Электролизом раствора, содержащего H_3BO_3 и медную соль	Образование бо- ратов не обнару- жено $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CuO} \times$ $\times 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$
17	Розенгейм и Лейзер	Выпариванием растворов солей меди и буры	$\text{Na}_4[\text{Cu}_4(\text{B}_4\text{O}_7)]_6 \times$ $\times 50\text{H}_2\text{O}$

щества в «чистом» виде путем фильтрования, длительного промывания водой с последующим высушиванием и т. д., приведет к искажению результатов анализа. В зависимости от

продолжительности промывания, температуры промывной жидкости препарат может быть доведен до различной степени гидролиза и, следовательно, заключение о его составе может быть сделано на основании изучения фазы, не соответствующей начальному равновесному состоянию системы. Повидимому, это и является одной из причин такого многообразия описанных в литературе соединений.

Второй, более важной причиной отсутствия ясности в вопросе о составе боратов меди является тонкодисперсная гелеобразная структура получаемых продуктов.

Как известно, тонкодисперсные твердые фазы, обладая большой удельной поверхностью, способны сорбировать значительные количества других компонентов системы. Это сорбированное количество компонентов является переменной величиной.

Сорбционная способность коллоидной фазы есть функция степени дисперсности и степени упорядоченности отдельных скоплений молекул этой фазы. В свою очередь степень дисперсности и степень упорядоченности отдельных скоплений молекул зависят от способа получения препарата, способа его обработки до анализа, температуры, возраста и т. д.

Трудности, которые возникают при исследовании твердых фаз типа коллоидных гелей, не могут быть преодолены существующими методами химического анализа. Не останавливаясь на критическом разборе этих методов, можно сказать, что все они имеют общий недостаток. При их помощи невозможно определить раздельно, какое количество данного компонента входит стехиометрически в состав исследуемого соединения и какое количество этого же компонента связано сорбционными силами. Так как это количество сорбированного компонента значительно и, как уже указывалось, является величиной переменной, то результаты анализа окажутся несопадающими.

Этой общей ошибки не лишены и методы физико-химического анализа. Поэтому непосредственное использование методов физико-химического анализа для исследования тонкодисперсных фаз во многих случаях также не дает правильных результатов.

Изменение состояния тонкодисперсной фазы, зависящее от указанных условий (получения, способа обработки, температуры, возраста и т. д.), неизбежно будет отражаться на всех измеримых свойствах системы, вследствие чего диаграмма

«состав — свойство», а следовательно, и результаты анализа будут искажены.

Таким образом, для того чтобы решить вопрос о том, являются ли тонкодисперсные осадки, полученные в результате смешения растворов солей меди и боратов щелочных металлов, индивидуальными химическими соединениями — боратами меди, — необходимо применить такой метод исследования, который был бы свободен от указанных ошибок.

Тонкодисперсные системы не являются системами равновесными, следовательно, они не подчиняются правилу фаз. Однако правило фаз все же может быть к ним применимо, но лишь при условии введения в уравнение нового члена, определяющего состояние коллоидной фазы на данное время.

При этом условии вопрос о составе коллоидной фазы может быть решен методами физико-химического анализа. Но и здесь диаграмма «состав — свойство», при помощи которой решается вопрос о составе твердой фазы методами физико-химического анализа, оказывается недостаточной. Для характеристики коллоидной фазы диаграмма должна иметь три члена «состав — состояние — свойство».

Определяющими факторами состояния коллоида являются степень дисперсности и степень упорядоченности отдельных скоплений молекул; изменение их влечет за собой изменение поверхностной энергии системы. К сожалению, ни одна из этих величин не может фигурировать на диаграмме ввиду трудности измерения.

В примененном нами методе индифферентного компонента в качестве величины, определяющей состояние, взята сорбционная способность коллоида.

Все изменения коллоидной системы, происходящие на пути ее движения к равновесному состоянию, приводят в конечном счете к изменению (уменьшению) поверхностной энергии коллоидной фазы. Это изменение поверхностной энергии неизбежно должно отразиться на сорбционной способности коллоида. Если при этом в системе достигнута величина практически предельной адсорбции данного известного компонента на поверхности коллоидной фазы, то изменение этой величины и может служить выражением тех факторов, которые определяют состояние коллоидной фазы на данное время.

Таким образом, величина предельной адсорбции данного известного компонента, достигнутая на поверхности раздела «твердое тело — жидкость», может служить внешним выражением состояния коллоида и войти в диаграмму.

Это положение и составляет основу метода индифферентного компонента.

Суть метода заключается в том, что в тонкодисперсную систему, состоящую из данного количества компонентов и воды, вводится индифферентный* компонент известного состава.

Введение достаточного количества индифферентного компонента вытесняет сорбированное твердой фазой количество других компонентов системы и заменяет его сорбционным слоем индифферентного компонента.

Химическому анализу подвергается не менее двух проб с различным содержанием индифферентного компонента в жидких фазах. По данным анализа строится диаграмма «состав — состояние — концентрация»; или же состав твердой фазы находится путем расчета.

Этот метод и был применен для исследования боратов меди.

В качестве исходных продуктов для получения боратов меди были взяты: нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Препараты готовились путем смешения растворов медной соли и тетрабората натрия. Растворы солей меди готовились различной концентрации: 1, 2, 5 и 15%.

Кроме того, применялся раствор буры с борной кислотой. При совместном растворении буры с борной кислотой растворимость буры повышается до 4, 5% (при температуре 20°).

При смешении растворов один добавлялся к другому малыми порциями (из бюретки по каплям) при постоянном перемешивании. Было испытано как добавление раствора буры к раствору соли меди, так и, наоборот, добавление раствора медной соли к раствору буры. Молярные отношения компонентов $\text{CuO} : \text{B}_2\text{O}_3$ варьировались: 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 5 : 1.

Полученные после смешения растворов осадки отделялись от маточного раствора и отжимались ручным прессом для более полного удаления жидкой фазы. После этого осадки некоторое время промывались методом декантации. В качестве промывной жидкости применялись растворы тетрабората натрия, борной кислоты и совместного раствора буры с борной кислотой. Концентрация растворов была близкой к максимальной при температуре 20°.

Отмытые осадки подвергались исследованию по методу ин-

* Индифферентный в том смысле, что он не должен давать соединений и твердых растворов ни с одним компонентом системы, а может только сорбироваться твердой фазой.

дифферентного компонента. Для этого предварительно готовились пробы растворов индифферентного компонента различной концентрации. В эти растворы помещались комочки исследуемого препарата и оставлялись на две—четыре недели для установления сорбционного равновесия. Для того чтобы исключить возможность случайной ошибки анализа, в каждом случае готовились не две необходимые для анализа пробы, а четыре и пять проб.

В качестве индифферентного компонента испытывались тетраборат натрия, нитрат меди и хлорид натрия. После достижения сорбционного равновесия пробы подвергались анализу. Исследование проводилось при температуре 18—20°.

Для анализов из каждой пробы одновременно отбирались навески жидких фаз и «остатков», т. е. твердых фаз вместе с пропитывающей частью жидкой фазы. В жидкой фазе определялось содержание индифферентного и др. компонентов системы. В «остатке» определялось содержание CuO , B_2O_3 и индифферентного компонента.

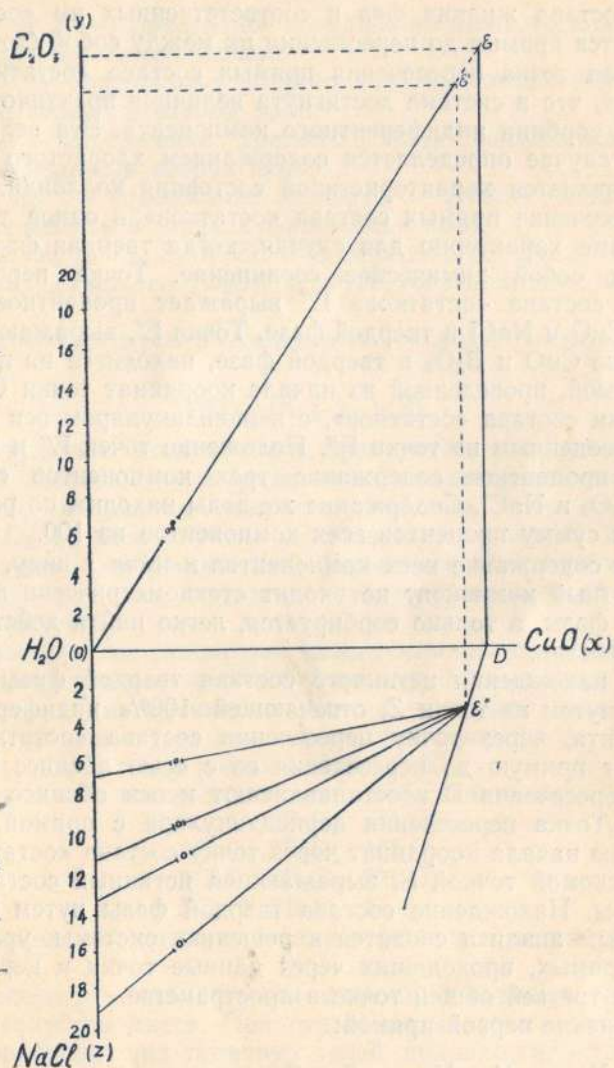
Определение содержания CuO производилось перманганатометрически, определение тетрабората натрия — титрованием 0,1 н раствором соляной кислоты, определение борной кислоты — титрованием 0,1 н щелочи после прибавления маннита. Определение хлора, при употреблении в качестве индифферентного компонента хлористого натрия, производилось весовым методом в виде NaCl . По данным анализа строилась диаграмма «состав — состояние — концентрация», где состояние в данное время определялось величиной практически предельной адсорбции индифферентного компонента. Кроме того, производился расчет по данным анализа. В качестве примера приводится исследование системы $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ (см. табл. 2); диаграмма «состав — состояние — концентрация» представлена на фиг. 1.

Таблица 2

№№ проб	Жидкая фаза		Остаток		
	NaCl	B_2O_3	NaCl	B_2O_3	CuO
1	19,06	0,14	15,72	6,26	10,73
2	13,06	0,12	10,87	6,49	11,0
3	10,88	0,13	9,28	6,35	10,74
4	6,50	0,16	5,88	6,99	9,20

На диаграмме точка 0, лежащая в начале координат, отвечает 100% воды и 0% каждого из компонентов. Точка X со-

ответствует 100% CuO, точка Y — 100% B_2O_3 и точка Z — 100% NaCl. На верхнюю часть диаграммы — плоскость UOX — наносится процентное содержание CuO и B_2O_3 в жидкой фазе и



Фиг. 1. Диаграмма «состав — состояние — концентрация».

в «остатке» каждой пробы. В данном случае содержание CuO и V_2O_5 в жидкой фазе практически отсутствует.

На нижнюю часть диаграммы — плоскость OXZ — наносится содержание CuO , NaCl в жидкой фазе и в «остатке». Через точки состава жидких фаз и соответственных им «остатков» проводятся прямые до пересечения их между собой (точка E'').

Общая точка пересечения прямых состава «остатков» показывает, что в системе достигнута величина практически предельной сорбции индифферентного компонента. Эта величина в данном случае определяется содержанием хлористого натрия. Она и является характеристикой состояния коллоида.

Пересечение прямых состава «остатков» в одной точке на диаграмме характерно для случая, когда твердая фаза представляет собой химическое соединение. Точка пересечения прямых состава «остатков» E'' выражает процентное содержание CuO и NaCl в твердой фазе. Точка E' , выражающая содержание CuO и V_2O_5 в твердой фазе, находится на пересечении прямой, проведенной из начала координат точки O — через точки состава «остатков», с перпендикуляром оси абсцисс OX , проведенным из точки E'' . Положение точек E'' и E' определяет процентное содержание трех компонентов системы: CuO , V_2O_5 и NaCl . Содержание же воды находим по разности, вычитая сумму процентов всех компонентов из 100.

Зная содержание всех компонентов и имея в виду, что индифферентный компонент не входит стехиометрически в состав твердой фазы, а только сорбируется, легко найти действительный ее состав.

Для нахождения истинного состава твердой фазы графическим путем из точки Z , отвечающей 100% индифферентного компонента, через точку пересечения состава «остатков» E'' проводят прямую до пересечения ее с осью абсцисс OX . Из точки пересечения D восстанавливают к оси абсцисс перпендикуляр. Точка пересечения перпендикуляра с прямой, проведенной из начала координат через точку состава «остатков», и будет искомой точкой E , выражающей истинный состав твердой фазы. Нахождение состава твердой фазы путем расчета по данным анализа сводится к решению системы уравнений пучка прямых, проходящих через данные точки и пересекающихся в третьей общей точке в пространстве.

Уравнение первой прямой:

$$\frac{X - X_1}{X_1 - X_2} = \frac{Y - Y_1}{Y_1 - Y_2} = \frac{Z - Z_1}{Z_1 - Z_2} \quad \text{и т. д.},$$

уравнение второй прямой:

$$\frac{X - X'_1}{X'_1 - X'_2} = \frac{Y - Y'_1}{Y'_1 - Y'_2} = \frac{Z - Z'_1}{Z'_1 - Z'_2} \text{ и т. д.,}$$

где X , Y и Z — процентное содержание каждого компонента в исследуемой твердой фазе;

X_1 и X'_1 — содержание второго (CuO) компонента в жидкой фазе первой и второй проб;

Y_1 и Y'_1 — содержание третьего (B_2O_3) компонента в жидкой фазе первой и второй проб;

Z_1 и Z'_1 — содержание четвертого (NaCl) индифферентного компонента в жидкой фазе обеих проб;

X_2 и X'_2 , Y_2 и Y'_2 , Z_2 и Z'_2 — содержание соответственно второго (CuO), третьего (B_2O_3) и четвертого компонентов в «остатке».

Содержание первого компонента — воды — находим по разности:

$$100 - (X + Y + Z).$$

В результате исследования препаратов, полученных различными способами, из различных концентраций исходных растворов, в разном возрасте, найдено, что отношение $\text{CuO} : \text{B}_2\text{O}_3$ во всех случаях постоянно и равно 3 : 2. Изменяется только содержание индифферентного компонента, выражающего состояние коллоида и содержание воды, т. е. степень гидратации.

Из постоянства отношения между компонентами вытекает, что в исследованных системах твердыми фазами являются индивидуальные химические соединения — бораты меди, состав которых можно выразить химической формулой: $3\text{CuO} \times \times 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, где p равно 1, 2, 3, 4, 5.

В результате исследования найдены соединения:



Нахождением этих соединений и решается задача исследования.

По внешнему виду бораты меди представляют собой вещества голубого цвета. При отделении их от маточного раствора они имеют вид типичных гелей, подобно гидратам окислов железа или алюминия; практически нерастворимы в воде,

Таблица 3

№№ систем	Индифферентный компонент	№№ проб	Данные анализа в %						Индифферентный компонент	№№ систем	№№ проб	Данные анализа в %					
			жидкая фаза			остаток						жидкая фаза			остаток		
			индиф. комп.	B_2O_3	CuO	индиф. комп.	B_2O_3	CuO				индиф. комп.	B_2O_3	CuO	индиф. комп.	B_2O_3	CuO
1.	бура	1.	4,26	5,19	12,22	4,27	14,53	5.	Бура	1.	4,46	5,55	10,39				
		2.	3,58	4,39	11,60	3,32	14,48			2.	3,90	4,53	9,21				
		3.	2,87	3,52	10,96	3,31	14,52			3.	3,09	3,71	8,80				
		4.	2,14	2,64	9,80	2,62	13,40			4.	2,28	2,95	7,99				
		5.	1,47	1,82	14,39	2,34	14,39			5.	1,59	1,99	9,49				
2.	"	1.	4,26	5,13	12,32	4,13	14,66	6.	Флор.	1.	19,06	0,14	15,72				
		2.	3,54	4,39	11,37	3,69	13,84		натр.	2.	13,06	0,12	11,0				
		3.	2,96	3,58	11,05	3,22	14,40			3.	10,88	0,13	9,28				
		4.	2,21	2,71	10,27	2,62	14,13			4.	6,50	0,16	6,59				
3.	"	1.	1,53	1,85	9,80	2,22	14,45	7.	Бура	1.	4,41	5,46	10,46				
		2.	4,13	4,54	11,44	5,06	14,47			2.	3,93	4,54	10,22				
		3.	3,12	3,41	10,70	4,23	13,78			3.	3,08	3,70	8,88				
		4.	2,08	2,38	10,45	3,51	14,0			4.	2,24	2,95	10,10				
		5.	1,05	1,18	7,81	2,56	13,53			5.	1,71	2,01	10,60				
4.	"	1.	0,28	0,3	6,84	1,49	13,31	8.	Нитрат меди	1.	27,69	2,41	20,26				
		2.	19,05	0,13	10,32	13,66	17,33			2.	21,78	2,15	15,82				
		3.	12,65	0,14	10,24	9,20	17,54			3.	16,46	1,78	12,14				
		4.	8,33	0,10	10,36	6,16	17,72			4.	10,31	1,34	11,25				
			5,80	0,12	10,61	4,35	18,17						8,64				

Таблица 4

№№ п/п	Наименование систем,	Вычислено по данным анализа		Величина предельной адсорбции	Возраст	Химическая формула
		B_2O_3	CuO			
1	$\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	33,40	57,76	4,42	9 мес.	$3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	33,53	57,14	3,96	17 мес.	$3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	34,45	50,48	7,7	6 мес.	$3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$	34,07	58,03	1,3	7 мес.	$3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	30,09	50,95	7,6	5 мес.	$3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$	30,03	51,3	3,4	3 мес.	$3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	30,91	52,86	5,6	13 мес.	$3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8	$\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	29,80	51,05	5,3	2 мес.	$3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

спирте и эфире; хорошо растворяются в разведенных кислотах; при прокаливании теряют гидратную воду, а затем и часть B_2O_3 . Препарат, прокаленный до температуры 700° , приближается к составу, который можно выразить формулой: $2CuO \cdot B_2O_3$. Это вещество зеленого цвета, труднорастворимое даже в концентрированной соляной кислоте.

Данные анализов других систем с различными индифферентными компонентами приведены в таблицах 3 и 4.

ВЫВОДЫ

1. Продуктами взаимодействия растворов солей меди и боратов щелочных металлов являются индивидуальные соединения — бораты меди.

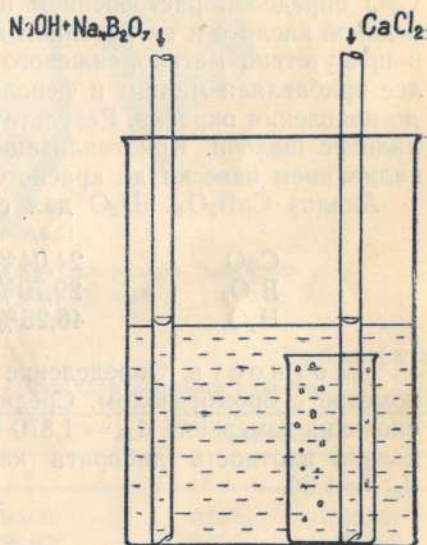
2. Состав исследованных боратов меди можно выразить химической формулой: $3CuO \cdot 2B_2O_3 \cdot pH_2O$, где $p = 1, 2, 3, 4, 5$.

Я. К. Озол и А. Ф. Иевиньш

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИБОРАТА КАЛЬЦИЯ $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Диборат кальция образуется в сильно щелочных растворах при взаимодействии ионов BO_2^- и Ca^{++} . В литературе описано несколько методов получения этого соединения в водных растворах [1, 2, 3]. Пользуясь ими, можно приготовить более или менее чистый препарат дибората кальция в виде мелких, плохо развитых кристаллов, непригодных как для кристаллографических, так и для рентгенографических исследований.

Достаточно крупные кристаллы нами были получены по методу диффузии [4]. Для этого в стакан емкостью в 500 мл вставляется маленький стаканчик емкостью в 100 мл, как это схематически показано на фиг. 1. На дно маленького стаканчика по стеклянной трубке наливают 20 мл 50-процентного раствора CaCl_2 , затем осторожно сверху наполняют его дистиллированной водой. Наружный стакан наполняют раствором 0,5 н едкого натра, уровень которого на 2—3 см выше маленького стаканчика. Рядом с последним помещают вторую стеклянную трубочку, через которую наливают вначале 20 мл концентрированного раствора



Фиг. 1. Выращивание кристаллов дибората кальция.

буры и едкого натра в отношении $B_2O_3 : Na_2O = 0,6$. Затем каждый день через эту трубочку добавляют 5 мл этого же раствора.

Через 3—4 дня на стенках маленького стаканчика появляются совершенно прозрачные, хорошо развитые кристаллики дибората кальция. Иногда в начале кристаллизации между кристалликами дибората появляются кристаллики гидрата окиси кальция в виде шестиугольных пластинок.

Однако через некоторое время они исчезают. Через 6—7 дней кристаллы отделяют от маточного раствора, промывают спиртом и высушивают при комнатной температуре (18—20°).

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ

Для анализа взяты высушенные на воздухе кристаллы. CaO определен растворением навески $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$ в 0,1 н соляной кислоте и титрованием избытка кислоты 0,05 н NaOH в присутствии метилоранжевого до нейтральной реакции. Далее прибавляли маннит и фенолфталеин и титровали щелочью до появления окраски. Результат дает количество B_2O_3 в миллилитре щелочи. Кристаллизационная вода определена прокаливанием навески до красного каления.

Анализ $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$ дал следующие результаты:

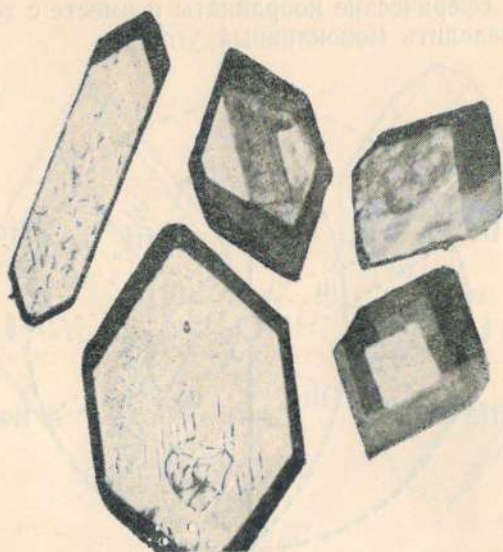
	Найдено	Вычислено
CaO	24,04 %	23,99 %
B_2O_3	29,70 %	29,78 %
H_2O	46,25 %	46,23 %

Плотность. Определение плотности произведено в пикнометре с бромбензолом. Средняя плотность в результате нескольких измерений $d_{25} = 1,870$ г/см³. А. Г. Челищева [5] определила плотность дибората кальция в толуоле и получила $d_{25} = 1,86$.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Полученные нами кристаллы дибората кальция хорошо образованы, бесцветны, размером 0,1—2 мм. Общий вид их показан на микрофотографии (фиг. 2). Рассматривая эти кристаллы в поляризованном свете по направлению одной из кристаллографических осей видим косое погасание, что свидетельствует об их принадлежности к моноклинной, а не к ромбической сингонии, как указывает А. В. Николаев [6].

Измерения углов производились при помощи двухкругного отражательного гониометра. Результаты измерений и вычислений приведены в таблице 1.



Фиг. 2. Микрофотография кристаллов дибората кальция. Увел. 20 раз.

Таблица 1

Сферические координаты кристаллов дибората кальция

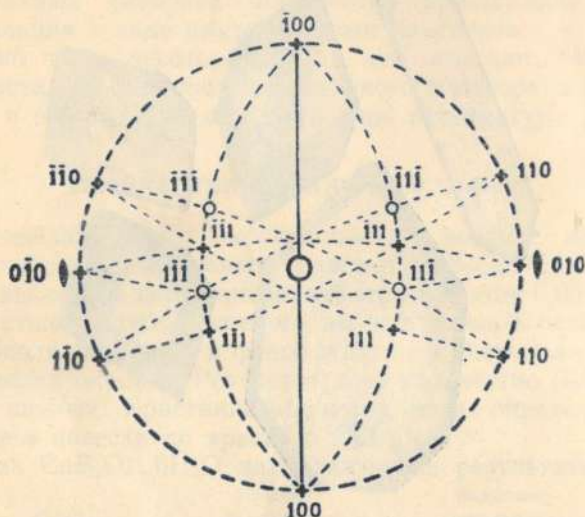
Символ	Измеренные		Вычисленные	
	φ	ρ	φ	ρ
100	$0,03^\circ$	$90,00^\circ$	$0,00^\circ$	$90,00^\circ$
010	$90,05^\circ$	$90,00^\circ$	$90,00^\circ$	$90,00^\circ$
110	$66,66^\circ$	$90,00^\circ$	—	—
111	$57,55^\circ$	$54,70^\circ$	—	—
$\bar{1}11$	$102,97^\circ$	$50,90^\circ$	$102,79^\circ$	$50,71^\circ$

По данным измерения на гониометре, пользуясь сеткой Вульфа, построена стереографическая проекция дибората кальция (фиг. 3).

Из этой проекции видно, что кристалл имеет плоскость симметрии, двойную ось симметрии и центр симметрии, из чего

следует, что он принадлежит к призматическому классу моноклинной сингонии.

Только очень немногие кристаллы имеют грани $\{001\}$, которые притом дают столь плохие сигналы, что нет возможности измерить их сферические координаты и вместе с тем непосредственно определить моноклинный угол β .



Фиг. 3. Стереографическая проекция кристалла дибората кальция.

Моноклинный угол вычислен по сферическим координатам граней (111) и (110):

$$\beta = 103,69^\circ \pm 0,15^\circ.$$

Отношение кристаллических осей вычислено по координатам грани (111):

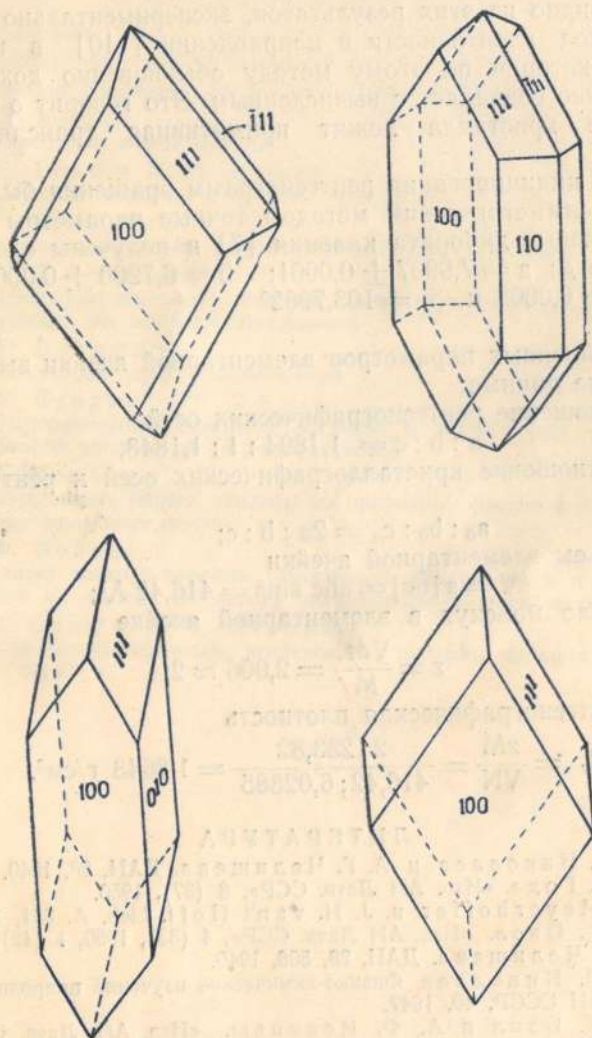
$$a_0 : b_0 : c_0 = 2,386 : 1 : 1,192.$$

Кристаллы имеют призматический облик; главными формами являются призмы $\{110\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ и пинокоиды $\{100\}$, $\{010\}$ (фиг. 4). Грань $\{001\}$ встречается редко и развита слабо.

Двойникование наблюдается только по плоскости (100).

Для приближенного определения размеров элементарной ячейки кристаллов дибората кальция медным излучением были сняты рентгенограммы вращения вокруг направлений $[100]$,

[010], [001]. Из расстояния между слоевыми линиями вычислен период идентичности в направлении, параллельном оси вращения. При этом получены следующие результаты:
 $a = 8,01 \text{ \AA}$, $b = 6,70 \text{ \AA}$, $c = 7,92 \text{ \AA}$.



Фиг. 4. Кристаллы дибората кальция.

Для определения трансляционной группы снята еще рентгенограмма вращения вокруг [110]. Отсюда получен период идентичности $J_{110} = 10,49 \text{ \AA}$. Вычисляя его в направлении [110] из вышеприведенных значений постоянных решетки «a» и «b», получаем

$$J_{110} = \sqrt{a^2 + b^2} = 10,44 \text{ \AA}.$$

Как видно из этих результатов, экспериментально найденный период идентичности в направлении [110] в пределах ошибки, которая по этому методу обыкновенно доходит до 1%, хорошо совпадает с вычисленным. Это говорит о том, что в основе кристалла лежит примитивная трансляционная группа.

После индирования рентгенограмм вращения были определены асимметрическим методом точные параметры элементарной ячейки дибората кальция [7] и получены следующие данные в \AA : $a = 7,9997 \pm 0,0001$; $b = 6,7260 \pm 0,0001$; $c = 7,693 \pm 0,0002$ и $\beta = 103,7982^\circ \pm 0,0005^\circ$.

Из найденных параметров элементарной ячейки вычислены следующие данные:

1) отношение рентгенографических осей

$$a : b : c = 1,1894 : 1 : 1,1848,$$

откуда отношение кристаллографических осей к рентгенографическим

$$a_0 : b_0 : c_0 = 2a : b : c;$$

2) объем элементарной ячейки

$$V = a[bc] = abc \sin\beta = 416,42 \text{ \AA}^3;$$

3) число молекул в элементарной ячейке

$$z = \frac{VdN}{M} = 2,006 \approx 2;$$

4) рентгенографическая плотность

$$d_r = \frac{zM}{VN} = \frac{2 \cdot 233,82}{416,42; 6,02385} = 1,8643 \text{ г/см}^3.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Николаев и А. Г. Челищева. ДАН, 28, 1940.
2. Г. К. Гюде. «Изв. АН Латв. ССР», 8 (37), 1950.
3. W. Meyerhoffer и J. H. van't Hoff. Lieb. A. 351, 101, 1907.
4. Я. К. Озол. «Изв. АН Латв. ССР», 4 (33), 1950, 1 (42), 1951.
5. А. Г. Челищева. ДАН, 28, 508, 1940.
6. А. В. Николаев. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР, 40, 1947.
7. Я. К. Озол и А. Ф. Иевиньш. «Изв. АН Латв. ССР», 11 (64) 1952.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Краткий отчет о работе совещания	5
Резолюция совещания по вопросам химии боратов	10
А. Д. Кешан Проблемы химии боратов	13
Г. К. Годе и А. Д. Кешан Синтезы боратов в водных растворах	29
А. Г. Курнакова Тройные и четверные системы с борной кислотой	45
Я. Я. Яржемский Взаимные переходы боратов Индерского поднятия и сопутствующее им минералообразование	67
М. Г. Валяшко Некоторые черты геохимии бора	77
Л. Е. Берлин Использование марганца, кальция и магния для осаждения борной кислоты из слабых растворов	83
Г. К. Годе Извлечение борной кислоты из природных рассолов и сбросных вод промышленности	99
В. Ф. Бойко Синтез тонкодисперсных (аморфных) боратов меди и определение их состава по методу индифферентного компонента	105
Я. К. Озол и А. Ф. Иевиньш Кристаллографические исследования дибората кальция $\text{CaB}_2\text{O}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$	117

И-36198

