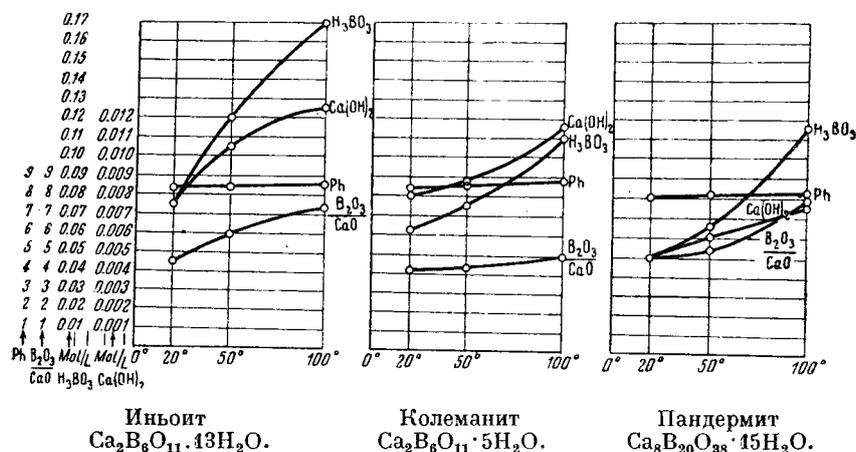


Н. М. СЕЛИВАНОВА

**ДЕЙСТВИЕ ВОДЫ НА ПРИРОДНЫЕ (ИНДЕРСКИЕ) БОРАТЫ ПРИ
РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 21 I 1939)

Действие воды на природные бораты кальция, а именно: иньбит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, колеманит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и пандермит $\text{Ca}_8\text{B}_{20}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, изучалось при температурах 20° , 50° и 100° в термостатах с толуоловыми терморегуляторами. Температура в термостатах колебалась в пре-



Фиг. 1.

делах $\pm 0.2^\circ$. Заметное испарение жидкой фазы при температуре 100° препятствовало проведению опытов в применяемых обычно для этих целей реакционных сосудах с ртутными затворами. Поэтому эти реакционные сосуды были дополнительно снабжены холодильниками.

Навеска вещества для опыта составляла 1.5 г. Объем воды—50 см³ (вода предварительно повторной перегонкой освобождалась от углекислоты). На второй же день после начала реакции в жидкой фазе отношение борной кислоты к окиси кальция было во всех случаях больше, чем для исходного бората. Это дает основание считать, что в данном случае имеет место не простое растворение боратов кальция, а их гидролиз.

На фиг. 1 изображены составы равновесных жидких фаз, полученных действием воды на природные бораты кальция.

Очевидно, что для пары иньбит—колеманит растворы, получающиеся при гидролизе иньбита, являются пересыщенными для аналогичных

растворов колеманита, особенно по борной кислоте при всех указанных температурах. Отсюда возможен переход иньюита в колеманит.

Проводился следующий опыт: смесь 2 г иньюита и 1 г колеманита непрерывно перемешивалась в равновесных растворах иньюита, полученных при соответствующих температурах в термостатах при 20°, 50° и 100°. При температуре 20° происходит полное превращение вещества, находящегося на дне, в колеманит через 20 дней. Анализ полученного кристаллического продукта: CaO 27.15%, B₂O₃ 50.83%, H₂O 21.93%. Удельный вес 2.38. Теоретический состав для колеманита: CaO 27.18%, B₂O₃ = 50.94%, H₂O 21.88%. Удельный вес 2.42.

Интерференционные линии рентгенограммы Дебая-Шеррера (медное излучение) аналогичны таковым для природного колеманита.

При температуре 50° происходит превращение в колеманит через 15 дней. Анализ полученного продукта: CaO 27.92%, B₂O₃ 50.83%, H₂O 21.60%. Удельный вес 2.38. Рентгенограмма полученного колеманита совпадает с рентгенограммой природного. При температуре 100° происходит превращение в колеманит через 10 дней. Анализ: CaO 27.60%, B₂O₃ 51.01%, H₂O 21.70%. Удельный вес 2.38. Рентгенограмма совпадает с рентгенограммой природного колеманита.

Для пары иньюит—пандермит все растворы, полученные при гидролизе иньюита, сильно пересыщены для пандермита.

Для того, чтобы полностью осуществить превращение иньюита в кристаллический пандермит, были проведены опыты: в отфильтрованные растворы иньюита, полученные при 20°, 50° и 100°, через два дня после начала гидролиза помещалась смесь из 1.5 г иньюита и 0.2 г пандермита (как затравка).

При 20° через 15 дней произошло превращение иньюита в пандермит. Анализ: CaO 31.95%, B₂O₃ 49.33%, H₂O 18.88% (сумма 100.16%); $\frac{B_2O_3}{CaO} = 1.25$. Удельный вес 2.47.

Рентгенограмма совпадает с рентгенограммой для природного пандермита. Микрофотографии — так же.

Через 12 дней произошло превращение в пандермит и при температуре 50°.

Данные анализа: CaO 31.83%, B₂O₃ 49.21%, H₂O 19.19%; $\frac{B_2O_3}{CaO} = 1.24$. Удельный вес 2.47.

Рентгенограмма и микрофотография совпадают с рентгенограммой и микрофотографией природного пандермита.

При 100° образование пандермита закончилось через 8 дней. Анализ: CaO 32.03%, B₂O₃ 49.07%, H₂O 19.07%; $\frac{B_2O_3}{CaO} = 1.25$. Удельный вес 2.47.

Рентгенограмма и микрофотография аналогичны с таковыми для природного пандермита. Показатели преломления: $N_g = 1.594$; $N_p = 1.576$. Для природного пандермита $N_g = 1.594$ и $N_p = 1.572$.

При действии воды на иньюит в отсутствии затравки удалось получить продукт, состав которого и интерференционные линии рентгенограммы Дебая-Шеррера указывали на пандермит.

Удельный вес полученного продукта 1.83. Под микроскопом видна изотропная масса с показателем преломления: $1.598 > N_m < 1.570$.

Полученный продукт повидимому является аллотропной и метастабильной модификацией пандермита; через 8 месяцев в растворе борной кислоты и окиси кальция он полностью превратился в мелкие ромбические кристаллики, оптические константы которых оказались идентичны с таковыми для природного пандермита.

Для пары колеманит — пандермит растворы, полученные при гидролизе колеманита, пересыщены для пандермита во всех случаях, за исключением температуры 100°. При 100° раствор пандермита по борной кислоте является пересыщенным для колеманита.

Процесс превращения колеманита в пандермит протекает чрезвычайно медленно. Проводились следующие опыты: в растворе колеманита, который был получен на второй день после реакции гидролиза при 20°, вращалась смесь 1 г колеманита и 1 г пандермита при 20°. Через 45 дней был получен продукт состава: CaO 32.01%, B₂O₃ 48.97%, H₂O 18.93%; $\frac{B_2O_3}{CaO} = 1.24$. Удельный вес 2.47. Рентгенограмма идентична с рентгенограммой природного пандермита. В аналогичных условиях проводился опыт и при температуре 50°. Превращение в пандермит наблюдалось лишь через 40 дней.

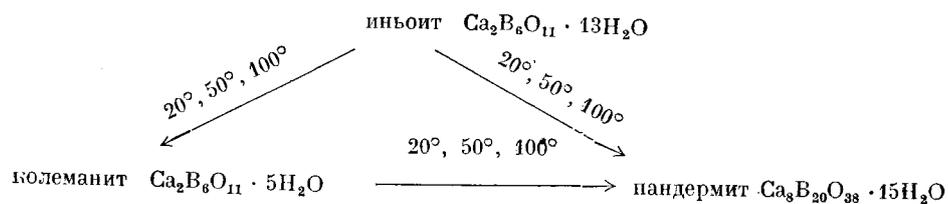
Анализ: CaO 31.92%, B₂O₃ 48.91%, H₂O 18.97%; $\frac{B_2O_3}{CaO} = 1.25$. Удельный вес 2.47.

При температуре 100° реакция продолжалась 50 дней. Полного превращения в пандермит достичь не удалось. Анализ полученного продукта: CaO 29.48%, B₂O₃ 50.03%, H₂O 20.41%; $\frac{B_2O_3}{CaO} = 1.33$.

Очевидно наличие избытка борной кислоты, образующейся при гидролизе пандермита (фиг. 1), препятствует дальнейшему разложению колеманита. Но необходимо отметить, что рентгенограмма полученного продукта с отношением $\frac{B_2O_3}{CaO} = 1.33$ аналогична с рентгенограммой природного пандермита.

Вообще же рентгеновское исследование продуктов гидролиза иньюита и колеманита с соотношением $\frac{B_2O_3}{CaO}$ от 1.33 до 0.10 показало, что они дают на рентгенограммах Дебая-Шеррера такие же интерференционные линии, какие дает природный пандермит.

Таким образом для природных боратов кальция устанавливается следующая схема превращений:



Предварительными опытами было установлено, что при действии воды на гидроборатит CaMgB₆O₁₁ · 6H₂O происходит более интенсивное вымывание ионов кальция в сравнении с ионами магния, и одновременно борная кислота более интенсивно переходит в жидкую фазу в сравнении с основаниями. Этим намечается путь к переходу гидроборатита в ашарит.

В результате длительного воздействия воды на гидроборатит при температурах 20° и 50° был получен аморфный продукт, который по составу оказался ашаритом с двумя молекулами воды.

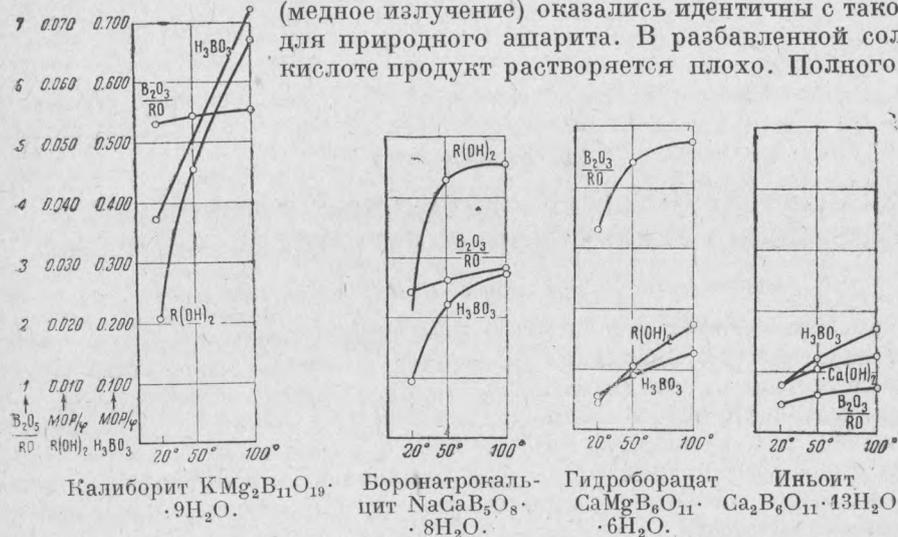
Действием воды при температуре 100° удалось осуществить неполное превращение гидроборатита в ашарит через 5 месяцев.

Данные анализа полученного продукта: $\frac{B_2O_3}{MgO} = 0.51$, MgO 45.72%, B₂O₃ 41.04%, H₂O 13.34%. Удельный вес 2.58.

Теоретический состав ашарита: $\frac{B_2O_3}{MgO} = 0.50$, MgO 47.92%, B_2O_3 41.38%, H_2O 10.70%. Удельный вес индерского ашарита 2.69.

В поле зрения поляризационного микроскопа в аморфной массе видны мелкие игольчатые кристаллы, оптические константы которых оказались следующими: $N_g = 1.647$; $N_p = 1.576$. Показатели преломления индерского ашарита: $N_g = 1.647$; $N_p = 1.576$.

Температурные остановки на кривой нагревания полученного продукта и интерференционные линии рентгенограммы Дебая-Шеррера (медное излучение) оказались идентичны с таковыми для природного ашарита. В разбавленной соляной кислоте продукт растворяется плохо. Полного пре-



вращения аморфной массы в кристаллический ашарит осуществить не удалось.

При сравнении состава равновесных жидких фаз, получающихся действием воды на калиборит, боронатрокальцит, гидроборацит и иньбит, оказалось, что таковые у калиборита сильно пересыщены для боронатрокальцита, гидроборацита и иньбита (фиг. 2). Следовательно переход: калиборит \rightarrow боронатрокальцит в присутствии поваренной соли и гипса, а также переходы: калиборит \rightarrow гидроборацит \rightarrow иньбит в присутствии гипса должны осуществляться.

Синтез боронатрокальцита из калиборита в присутствии поваренной соли и гипса осуществлен Вант-Гоффом при 83° и А. В. Николаевым и А. Г. Челищевой при 25° . При перемешивании смеси калиборита и гипса в воде при 20° через 10 месяцев твердая фаза оказалась состоящей из кристаллов двух форм:

1) Крупные, хорошо образованные кристаллы гидроборацита с показателями преломления: $N_g = 1.571$; $N_m = 1.533$; $N_p = 1.522$, которые хорошо совпали с оптическими константами индерского гидроборацита: $N_g = 1.572$; $N_m = 1.535$; $N_p = 1.522$.

2) Хорошо образованные кристаллы иньбита с показателями преломления: $N_g = 1.516$; $N_m = 1.505$; $N_p = 1.492$.

Показатели преломления индерского иньбита: $N_g = 1.519$; $N_m = 1.505$; $N_p = 1.480$.

Поступило
29 I 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.

- ¹ А. В. Николаев, Вестн. Акад. Наук СССР, № 4 (1936). ² Акад. Н. С. Курнаков, А. В. Николаев, А. Г. Челищева, ДАН, XVI, № 2 (1937).