

А. Г. ЧЕЛИЩЕВА

**КРИВЫЕ НАГРЕВАНИЯ И УДЕЛЬНЫЕ ВЕСА СИНТЕТИЧЕСКИХ
БОРАТОВ**

[(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 7 V 1940)]

1. Кривые нагревания. Кривые нагревания природных боратов впервые были изучены в Институте общей и неорганической химии Академии Наук СССР акад. Н. С. Курнаковым, А. В. Николаевым и А. Г. Челищевой⁽¹⁾. Авторами был обнаружен характерный экзотермический эффект на простой и дифференциальной записи, который по предложению авторов был назван «боратовой остановкой».

В настоящей работе приведены кривые нагревания синтетических боратов кальция и магния, полученных при изучении изотермы 25° растворимости тройных систем: $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$.

Запись кривых нагревания производилась на самопишущем пирометре акад. Н. С. Курнакова с автоматическим нагревом при помощи потенциал-регулятора. Запись велась с помощью простой и дифференциальной терморегуляционной аппаратуры. Сопротивление на простой терморегуляционной аппаратуре—18 000 Ω , на дифференциальной—1000—1500 Ω . Скорость нагрева 6—6,5° в минуту. Более подробное описание прибора и методики см. (1, 2). Были получены кривые нагревания следующих синтетических боратов.

Кальциевые бораты

Моноборат $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Иньоит $2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (см. фиг. 1).

Триборат $\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Магниевого бораты

Индерит $2\text{MgO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (см. фиг. 2 и 3).

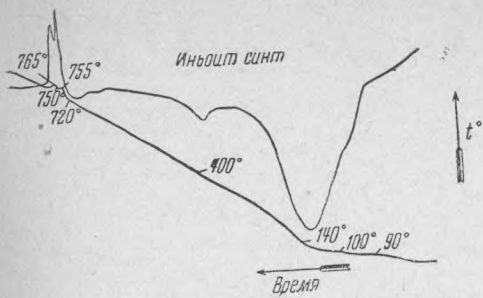
Диборат $\text{MgO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Mg}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (см. фиг. 4).

Триборат $\text{MgO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$.

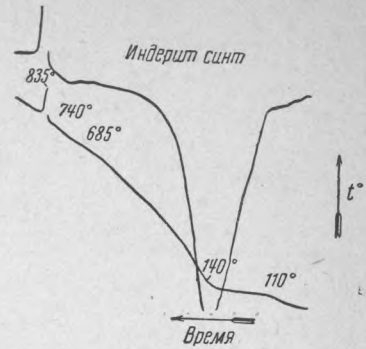
Для сравнения синтетических иньоита и индерита с природными параллельно была произведена запись кривых нагревания индерского иньоита и индерита.

В табл. 1 приводится химический анализ синтетических боратов и их теоретический состав.

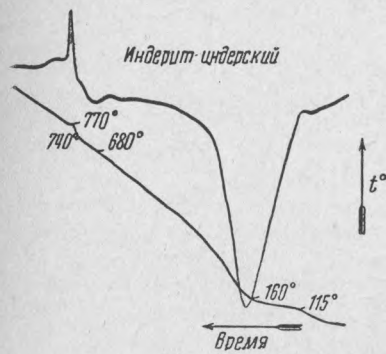
Как видно из данных химического анализа, полученные синтетические бораты являются очень чистыми веществами.



Фиг. 1.



Фиг. 2.



Фиг. 3.



Фиг. 4.

Таблица 1

Название бората	$\frac{B_2O_3}{RO}$	% B_2O_3	% CaO	% H_2O	Сумма
Моноборат ($CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$)	1,0	29,97	24,10	45,87	99,94
Теория	1,0	29,81	23,97	46,22	100,00
Иньшит ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$)	1,51	37,85	20,15	42,15	100,15
Теория	1,50	37,70	20,17	42,13	100,00
Триборат ($CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$)	3,01	61,55	16,45	21,96	99,96
Теория	3,0	62,01	16,62	21,37	100,00

Название бората	$\frac{B_2O_3}{RO}$	% B_2O_3	% MgO	% H_2O	Сумма
Индерит ($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$)	1,516	37,16	14,19	48,51	99,86
Теория	1,50	37,32	14,41	48,27	100,00
Диборат ($MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$)	2,00	40,87	11,83	47,39	100,09
Теория	2,0	40,77	11,80	47,43	100,00
Триборат ($MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$)	3,02	54,36	10,42	35,29	100,07
Теория	3,0	54,36	10,49	35,15	100,00

Для всех полученных кривых нагревания синтетических боратов характерно три рода эффектов: 1) эндотермические эффекты, связанные с потерей воды (до 450°), доказательством служит потеря в весе; 2) эндотермический эффект, предшествующий экзотермическому (IV) (600—700°), природа которого еще не установлена; 3) экзотермический эффект, связанный с превращением в твердом состоянии. Вещество при этом сильно самонагревается (иногда более чем на 150°) и спекается в чрезвычайно твердую массу. В табл. 2 приведены температуры эффектов на кривых нагревания.

Таблица 2

Температуры (в °С) эффектов на кривых нагревания синтетических боратов

Название бората	Эндотермические эффекты				Экзотермические эффекты	
	I	II	III	IV	I	II
Моноборат (CaO · B ₂ O ₃ · 6H ₂ O)	90°	115—150°	395°	630°	675°	—
Иньоит синтетический (2CaO · 3B ₂ O ₃ · 13H ₂ O)	90°	100—140°	400°	650°	720 и 750°	—
Иньоит индерский	95°	100—130°	395°	655°	740°	—
Триборат (CaO · 3B ₂ O ₃ · 4H ₂ O)	160°	280°	—	635°	710°	750°
Индерит синтетический (2MgO · 3B ₂ O ₃ · 15H ₂ O)	110—140°	—	—	685°	740°	—
Индерит индерский	115—160°	—	—	685°	740°	—
Диборат (Mg ₂ B ₄ O ₇ · 9H ₂ O)	90°	95—105°	375°	—	630°	725°
Триборат MgO · 3B ₂ O ₃ · 7,5H ₂ O)	160—205°	—	—	—	690°	—

Синтетический иньоит [кривую природного иньоита см. (1)] отличается от природного продукта наличием двойного экзотермического эффекта. Повторение кривых нагревания трех различных образцов синтетического иньоита подтвердило наличие раздвоенного экзотермического эффекта.

Интересно отметить, что кривые нагревания монобората (CaO · B₂O₃ · 6H₂O) и иньоита (2CaO · 3B₂O₃ · 13H₂O) очень похожи, температура и характер эндотермических эффектов тождественны, разница только в температуре экзотермического эффекта, между тем как состав этих боратов совершенно различный как по количеству молей воды, так и по содержанию CaO и B₂O₃. С другой стороны, у таких сходных соединений, как колеманит (2CaO · 3B₂O₃ · 5H₂O) и иньоит (2CaO · 3B₂O₃ · 13H₂O), являющихся только разными гидратами, характер кривых нагревания совершенно разный.

Соответствующий иньоиту ($\frac{B_2O_3}{RO} = 1,5$) в магниевой системе индерит имеет только два эндотермических эффекта (I и IV), а триборат магния один (I).

У трибората кальция и дибората магния имеется по два небольших экзотермических эффекта, у трибората кальция 710 и 750°, у дибората магния при более низкой температуре 630 и 725°.

Любопытно, что трибораты кальция и магния начинают терять воду при более высокой температуре; у этих соединений первый эндотермический эффект начинается при 160°, что говорит о более прочной связи воды в молекуле триборатов.

II. Определение удельного веса. Определение удельного веса синтетических боратов и продуктов их нагрева производилось тем же методом, каким производилось определение удельного веса природных боратов (1). Были определены удельные веса синтетических боратов, обезвоженных при 450° и после экзотермической перегруппировки.

Определение удельного веса производилось при 25° в толуоле в пикнометрах емкостью 10 см³. Воздух удалялся под вакуумом. Определения повторялись по 2—3 раза. В табл. 3 приведены средние значения из двух-трех определений.

Таблица 3

Удельный вес синтетических боратов и продуктов их нагрева

Название бората	Уд. в. синтетического бората	Уд. в. обезвоженного продукта	Уд. в. после экзотермической перегруппировки
Моноборат ($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1,86	2,10	2,59
Иньбит синтетический ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$)	1,87	1,94	2,35
Иньбит индерский	1,88	1,93	2,62
Триборат ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	2,09	2,29	2,31
Индерит синтетический ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)	1,78	1,96	2,49
Индерит индерский	1,79	1,93	2,42
Диборат ($\text{Mg}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	1,70	2,15	2,33
Триборат ($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$)	1,86	1,84	2,15

Из табл. 3 видно, что обезвоженные продукты имеют больший удельный вес, чем гидратированные бораты, что является обычным для большинства гидратов солей. Исключение представляет триборат магния, у которого удельный вес обезвоженного продукта несколько меньше, чем у гидрата. То же было обнаружено для природных боратов [гидроборацита, колеманита, пандермита ⁽¹⁾].

Особенно увеличивается удельный вес после экзотермической перегруппировки, которая сопровождается сильным сжатием (спеканием). Согласно А. В. Николаеву ⁽²⁾ резкое увеличение удельного веса после экзотермической перегруппировки объясняется переходом из аморфного состояния в кристаллическое, т. е. тем более происходит сближение элементов кристаллической решетки, сопровождающееся выделением тепла (экзотермический эффект).

Выводы: 1. Каждый борат имеет свою индивидуальную кривую нагревания, по которой его можно легко отличить от других боратов. 2. Кривые нагревания позволяют установить полную идентичность синтетического и природного индерита. 3. Характер кривых нагревания синтетических боратов такой же, как у природных, обнаружен тот же характерный экзотермический эффект. 4. На основании произведенных определений удельного веса можно заключить, что у синтетических и природных боратов изменение удельного веса в результате нагревания происходит аналогичным образом.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
4 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Акад. Н. С. Курнаков, А. В. Николаев и А. Г. Челищева, ДАН, XVI, № 2 (1937). ² А. В. Николаев, Тр. II совещ. по эксперим. петрогр. и минерал. (1937). ³ А. В. Николаев, Изв. Акад. Наук, сер. хим., № 2 (1938).