

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: CaO—V₂O₃—H₂O и MgO—V₂O₃—H₂O.

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 терморпар. Сопротивление на простой терморпаре—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 CaO·V₂O₃·6H₂O.

Иньоит 2CaO·3V₂O₃·13H₂O (см. фиг. 1).

Триборат CaO·3V₂O₃·4H₂O.

Магниевые бораты

Индерит 2MgO·3V₂O₃·15H₂O (см. фиг. 2 и 3).

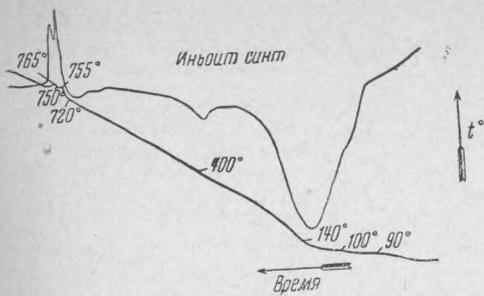
Диборат MgO·2V₂O₃·9H₂O (или Mg₂V₄O₇·9H₂O) (см. фиг. 4).

Триборат MgO·3V₂O₃·7,5H₂O.

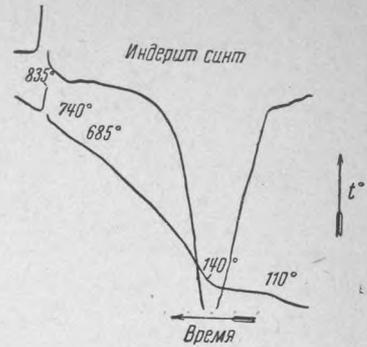
Для сравнения синтетических иньоита и индерита с природными параллельно была произведена запись кривых нагревания индерского иньоита и индерита.

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

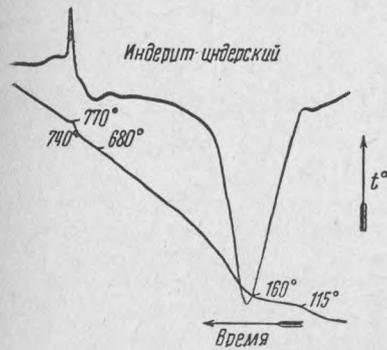
Как видно из данных химического анализа, полученные синтетические бораты являются очень чистыми веществами.



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 |
| Иньюит 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 |
| Иньюит 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).