

Н. В. СОЛОМИН и Л. В. ПОТЕМКИНА

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ БОРАТОВ И ИХ ЛЕТУЧЕСТЬ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 19 II 1954)

В связи с тем, что в литературе имеются расхождения по вопросу о роли и значении химических соединений типа солей в расплавах силикатов и боратов при температурах выше температуры ликвидуса (¹, ²), мы предприняли попытку определения прочности некоторых боратов в расплавах.

Исследованию подвергались щелочные бораты типа $R_2O \cdot 2B_2O_3$, $R_2O \cdot B_2O_3$ и $2R_2O \cdot B_2O_3$. Соответственно, содержание щелочного окисла для каждой системы составляло 33,3; 50 и 66,7 мол.%. Из первой группы периодической системы Д. И. Менделеева были выбраны Li, Na, K и Rb. Для боратов Li, Na и K определялись летучесть и состав пара, а для боратов Rb — только летучесть.

Бораты готовились сплавлением химически чистых карбонатов щелочных металлов и борной кислоты в платиновом тигле с введением поправок на улетучивание составных частей. Химическим анализом устанавливалось соответствие состава полученных боратов заданному их составу.

5 г испытуемого вещества в виде безводного бората помещались в платиновый тигль и выдерживались в электрической печи сопротивления с платиновой обмоткой в течение 4 час. при одной из следующих температур: 1100; 1200; 1300 и 1400°. Подчеркнем, что все эти температуры лежат значительно выше температур ликвидуса исследованных систем. Для каждого опыта бралась новая порция вещества. Многие опыты повторялись. После охлаждения расплава в эксикаторе определялось уменьшение веса испытуемого вещества и изменение химического состава. Этими данными пользовались для вычисления летучести и химического состава пара. Кроме того, параллельно были проведены опыты прямого определения состава пара путем химического анализа конденсата, собиравшегося на холодную фарфоровую чашку во время опыта. Эти два метода определения химического состава пара дали одинаковые результаты с точностью до 1%.

Полное испарение за время опыта наблюдалось в следующих случаях: метаборат натрия $Na_2O \cdot B_2O_3$ — при 1400°, метаборат калия $K_2O \cdot B_2O_3$ и ортоборат калия $2K_2O \cdot B_2O_3$ при 1300°.

В табл. 1 даны результаты исследования, причем химический состав пара выражается в молярных процентах.

Результаты опытов показывают следующее. В расплавах системы $Li_2O - B_2O_3$ относительно прочными соединениями при 1400° являются метаборат и биборат, которые испаряются почти без разложения, а ортоборат разлагается, причем состав пара отвечает метаборату. В расплавах системы $Na_2O - B_2O_3$ наиболее прочное соединение — метаборат.

Он испаряется практически без разложения, даже при температуре 1400°, которая на 430° выше его температуры плавления. Биборат натрия частично разлагается; при 1200° степень разложения невелика, но уже при 1400° пар содержит более 30% метабората. Этим, между прочим,

Таблица 1
Летучесть и состав пара щелочных боратов

Испытуемое вещество	Содерж. R_2O в исходн. расплаве в мол. %	Т-ра в °C	Средн. летучесть $г/см^2 \cdot сек. \cdot 10^3$	Содержание R_2O в паре, мол. %
$Li_2O \cdot 2B_2O_3$. . .	33,3	1400	21,8	37,1
$Li_2O \cdot B_2O_3$	50,0	1400	18,1	46,6
$2Li_2O \cdot B_2O_3$	66,7	1400	11,7	51,4
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$. . .	33,3	1200	5,0	36,2
	33,3	1300	16,7	39,9
$Na_2O \cdot B_2O_3$	50,0	1200	8,1	48,3
	50,0	1300	38,0	49,0
	50,0	1400	> 10	50,0
$2Na_2O \cdot B_2O_3$. . .	66,7	1300	1,9	67,0
	66,7	1400	13,1	63,9
$K_2O \cdot 2B_2O_3$	33,3	1100	1,4	52,3
	33,3	1200	6,8	49,4
	33,3	1300	59,5	47,2
$K_2O \cdot B_2O_3$	50,0	1100	9,5	51,0
	50,0	1200	31,1	50,6
	50,0	1300	> 115	50,0
$2K_2O \cdot B_2O_3$	66,7	1100	10,0	60,0
	66,7	1300	> 101	66,7

опровергается утверждение Коула и Тейлора, которые считали, что биборат практически нацело разлагается при испарении (3). С фактом пониженной прочности бибората в расплаве можно связать незначительные размеры максимума, отвечающего биборату на кривой ликвидуса системы $Na_2O - B_2O_3$, тогда как максимум для метабората весьма резко

выражен. Ортоборат натрия при 1300° испаряется без разложения, но при 1400° уже выявляется тенденция к разложению с появлением, повидимому, метабората в парах. Из расплавов системы $K_2O - B_2O_3$ метаборат и ортоборат испаряются без разложения, по крайней мере при температурах, не превышающих 1300°, а биборат полностью разлагается, и пар содержит только метаборат.

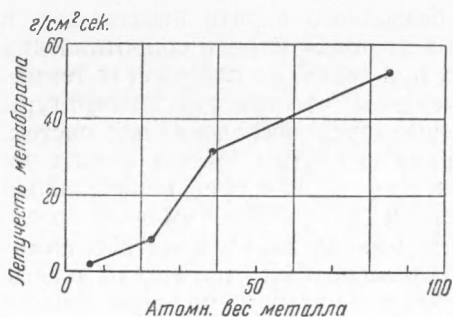


Рис. 1

Таким образом оказывается, что наиболее прочными химическими соединениями, улетающими из боратных расплавов без разложения, в исследованных системах являются метабораты. Этот факт, свидетельствующий о прочности метаборатов в расплавах, тем более примечателен, что упругость пара свободного борного ангидрида, как известно, значительно ниже упругости пара свободных щелочных окислов и метаборатов.

Проверка результатов этих опытов на промышленном боросиликатном стекле, содержащем в качестве щелочи окись калия, показала, что в данном случае из стекла летит, в основном, метаборат калия.

Образованием боратов в расплавах можно объяснить так называемые аномалии свойств боратных и боросиликатных стекол на диаграм-

мах состав — свойство, не прибегая к координационным отношениям (4). На диаграмме рис. 1 изображена зависимость летучести метаборатов от атомного веса щелочного металла, входящего в состав метабората. Диаграмма показывает, что с увеличением атомного веса (и атомного номера, а также радиуса иона) щелочного металла летучесть боратов возрастает, причем особенно резко при переходе от натрия к калию.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт стекла и
Центральная научно-исследовательская
лаборатория электростекла

Поступило
16 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. К. Ботвинкин, Сборн. Строение стекла, М.—Л., 1933, стр. 5.
² И. В. Гребенщиков, там же, стр. 101. ³ S. Cole, N. Taylor, J. Am. Cer. Soc., 18, 82 (1935). ⁴ Н. В. Соломин, ДАН, 59, № 4, 711 (1948).