

„х.ч.“ и свободная от углекислого газа дистиллированная вода. Концентрация H_3BO_3 —33 г/л, соотношение B_2O_3 :CaO в пределах $n=0,45$ —5,75.

Смесь борной кислоты и свежеприготовленной гидроокиси кальция помещалась в стеклянные цилиндры, которые запаивались и перемешивались в течение 6 суток в воздушном термостате при температуре 30°. После перемешивания смеси оставлялись на отстой и кристаллизацию. Установление равновесия определялось экспериментально, анализами растворов. Продолжительность достижения равновесия системы составляла 6 месяцев. Осадок фильтровался через вакуум-фильтр и центрифугировался.

Производился химический анализ жидкой и твердой фаз; бор определялся титрованием раствором гидроокиси натрия в присутствии маннита, кальций — осаждением оксалатом аммония и титрованием перманганатом калия. Свободная окись кальция определялась глицератным методом — титрованием глицерата кальция бензойной кислотой [7]. Этот метод нами впервые применен для определения свободной окиси кальция в присутствии боратов кальция.

Фильтрат и осадок подвергались физико-химическому изучению. Удельная электропроводность фильтратов измерялась по мостовой схеме компенсационным методом, вязкость — капиллярным вискозиметром, плотность определялась пикнометром, pH фильтратов измерялся лабораторным pH-метром ЛПУ—1 при температуре 30°.

Осадки подвергались кристаллооптическому, рентгенографическому и термографическому исследованию.

Опыты, проведенные при изотерме 30°, показали, что при различных исходных отношениях $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ данные по растворимости, плотности, вязкости, электропроводности, pH растворов и кажущимся объемам осадков изменяются вполне закономерно.

По полученным кривым (рис. 1, 2, 3, 4) видно, что в интервале $n=0,45$ —5,75 выделяются четыре области образования боратов: при $n=0,45$ —0,9 выделяется неописанный в просмотренной нами литературе борат кальция, при $n=0,95$ —1,15 образуется основной диборат кальция ($\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), при $n=1,15$ —5,0—иньбит ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) и при $n=5,0$ —5,75 образуется гексаборат кальция ($\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Все указанные известные бораты кальция нами выделены в виде осадков. Для дибората, дикальцийгексабората и гексабората кальция были получены кристаллооптические, рентгеноструктурные, термографические константы, совпадающие с приведенными в литературе [1, 2, 3, 4].

Новый борат был получен из раствора 900 мл борной кислоты (с концентрацией 33 г/л) и 100 мл свежеприготовленного известкового молока с содержанием 18,5 г CaO. Смесь перемешивали в течение 6 суток и оставляли в термостате (при 30°) для отстоя и кристаллизации. Через 10 дней наблюдалось появление мелких кристаллов в виде призм. Систематически, через каждые 10 дней проводили

химический анализ растворов для установления равновесия системы; с течением времени наблюдался рост кристаллов. Равновесие достиглось через 3,5—4 месяца; полученный при этом плотный осадок с кристаллами величиной 2—3 мм содержал примесь избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая легко отделялась от кристаллов бората.

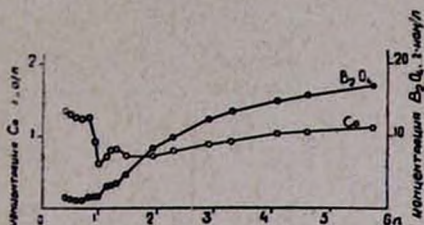


Рис. 1. Кривая растворимости системы $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30° .

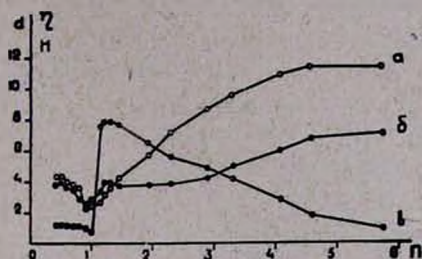


Рис. 2. Зависимость плотности (а), вязкости (б) и кажущегося объема осадка (в) от л.

При достижении равновесия фильтрат имел: $\text{pH}=12,0$, плотность (при 30°) — $1,003 \text{ г/см}^3$, вязкость — $1,0233 \text{ спз}$, удельную электропроводность — $0,00729 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и молярное соотношение $n = \frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 0,414$.

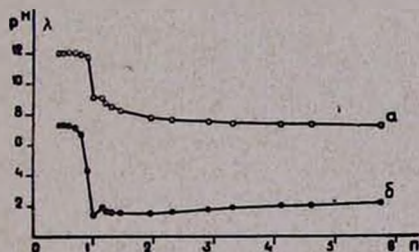


Рис. 3. Зависимость pH раствора (а) и удельной электропроводности (б) от л.

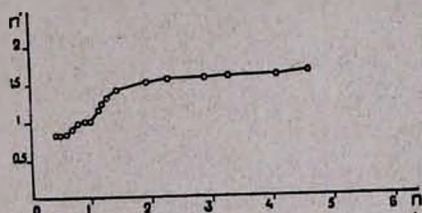


Рис. 4. Зависимость молярного отношения (n') осадка от исходного молярного отношения раствора (n).

Кристаллы нового бората, выделенные из смеси, имели состав $\text{CaO—}26,69$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{—}27,68$ и $\text{H}_2\text{O—}45,62\%$, что соответствует $6\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_6\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллы нового бората кальция представлены идеальными призмами, у которых грань (010) более развита, чем грань (100); поэтому кристаллы кажутся пластинчатыми с ромбическими окончаниями, удлинение отрицательное ($N_c = 1,541$). Плотность обезвоженного гексакальцийдекабората ($\text{Ca}_6\text{B}_{10}\text{O}_{21}$) при комнатной температуре составляет $2,00 \text{ г/см}^3$. Рентгенограмма его (рис. 6) отличается от рентгенограмм как исходных компонентов, так и известных боратов кальция. Термограмма (рис. 5) характеризуется эндотермическим эффектом, отвечающим началу обезвоживания при 75° , и экзотермическим эффектом боратовой перегруппировки при 670° .

Кривая обезвоживания кристаллогидрата нового бората кальция (гексакальцийдекаборат) получена на установке, снабженной кварцевыми весами и масляным термостатом. Определение проводили, через каждые 25° с продолжительностью выдержки 10 часов. Условия определения обеспечивали достижение постоянного веса при данной температуре.

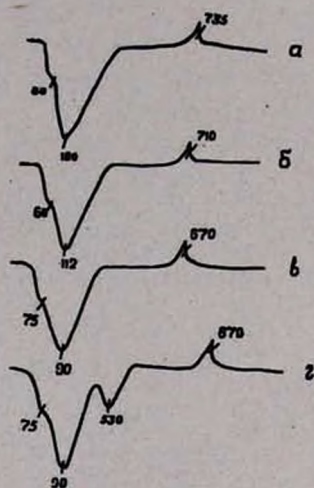


Рис. 5. Термограммы: иньонта $\text{Ca}_2\text{V}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (а), дибората кальция $\text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б), бората кальция состава $\text{Ca}_9\text{V}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (в), бората кальция с избытком гидрата окиси кальция $\text{Ca}_8\text{V}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ (г).

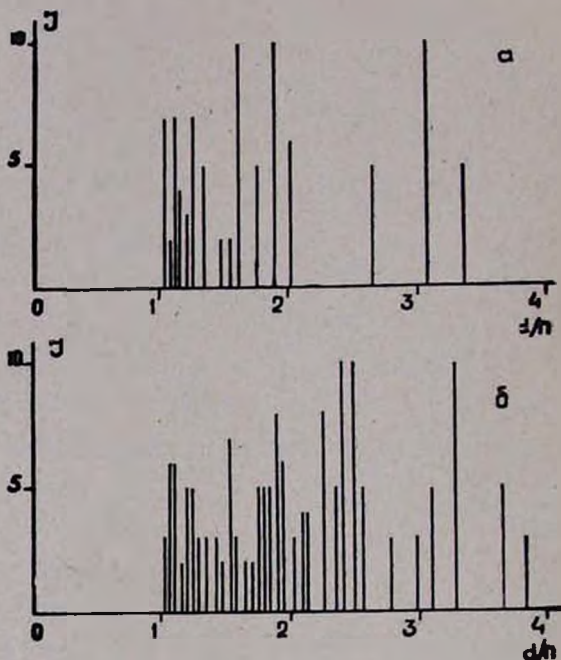


Рис. 6. Рентгенограмма дибората кальция (а) и бората $\text{Ca}_8\text{V}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (б).

По результатам обезвоживания при 450° полностью удаляется кристаллизационная вода, составляющая 45,63% от общего веса навески; при пересчете получается 32 моля воды на один моль $\text{Ca}_6\text{V}_{10}\text{O}_{21}$.

По данным обезвоживания видно, что гексакальцийдекаборат может находиться также в других гидратных формах с 27, 16, 6, 5, 2 и 1 молекулами воды.

$\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմի ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԻՋՈՒԵՐԱՐ 30°-ՈՒՄ

Հ. Ն. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Ս. ԲՈՒԲՆԱԶՅԱՆ, Ի. Մ. ՍԻՆԱՆՅԱՆ եվ Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ու մ

$\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծույթների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների, ինչպես նաև նստվածքների 30° պայմաններում կատարած հետազոտություններով ցույց է տրված, որ գոյանում է կալցիումի հեքսա-որոտ — $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ինյուիտ — $\text{CaB}_9\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, կալցիումի դիբորատ — $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ և նոր սինթեզված $\text{Ca}_8\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ միացությունները: Պինդ ֆազաների սինտզենոգրաֆիական, թերմոգրաֆիական և բյուրեղաօպտիկական հետազոտություններով պարզվել է, որ $\text{Ca}_8\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ միացության բյուրեղները իրենցից ներկայացնում են իզոմորֆիզմի պրիմաներ, որոնց (010) եզրը պլեյի է զարգացած, քան (100)-ը, բացասական երկարացումով ($N_c = 1,541$), էնդոթերմիկ (75°) և էկզոթերմիկ (670°) էֆֆեկտներով: Ստացված սինտզենոգրաման նմանապես հաստատում է նշված նոր բորատի գոյությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. Г. Вант-Гофф, Океанические соляные отложения, Химтеорет. Москва, 1936.
2. А. Д. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Изд-во АН Латв. ССР, Рига, 1955, стр. 72—92.
3. А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1947, стр. 96—102.
4. П. Ф. Рза-заде, К. Л. Канф, Азерб. хим. ж., № 6 (36), 91, (1964).
5. Ион Вилли, Пат. СРР кл. 1240 (с 01 в) № 43087 опубликовано 25.3.1965, Румыния, РЖХ 17 Л 90 П, 1966.
6. P. V. Hart, C. S. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem. 1962, 1057.
7. А. С. Бурназян, А. Н. Карибян, И. М. Синамян, Арм. хим. ж., 22, 215 (1969).