ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ХИМИИ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

70622-Ah.

На правах рукописи

Г. БАГИРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $MgO - B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$ ПРИ 25°С

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ,
ПРЕДСТАВЛЕННОЙ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научные руководители:

доктор химических наук Г. С. СЕДЕЛЬНИКОВ
кандидат химических наук П. Ф. РЗА-ЗАДЕ

МОСКВА—1965

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается «13» ноября 1965 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата «_____» _____ 1965 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР канд. хим. наук (*М. А. Глушкова*)

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к химии бора и его соединений. Это произошло в связи с тем, что многие соединения бора стали находить разнообразное применение в технике, в частности в ракетной технике, в порошковой металлургии, электронике, ядерной техники и др.

Несмотря на широкое распространение бора в природе, крупных скоплений борсодержащих пород и минералов, представляющих собой промышленные месторождения, известно не так много.

В обобщенном виде все месторождения борного сырья могут быть разделены на четыре группы: 1. Глубинные или гипогенные, связанные своим происхождением с магмой и ее дериватами; 2. Вулканогенные или вулканогенно-осадочные, связанные с вулканической деятельностью и континентальным осадкообразованием; 3. Лагунно-морские осадочные месторождения, сложенные галогенными породами; 4. Минерализованные воды.

Для синтеза боратов применяются реакции двойного обмена, в результате получаются в осадке труднорастворимые в воде бораты из растворов хорошо растворимых боратов щелочных металлов. Таким способом с прибавлением к раствору соответствующих окислов металлов получаются бораты магния, кальция и другие. При этом получаются бораты определенного состава. Известен целый ряд природных боратов в кристаллическом виде, отвечающих определенному составу.

В лабораторных условиях синтез кальциевых и магниевых боратов протекает очень медленно.

Исследованием боратных систем и синтезом боратов много занимались А. В. Николаев, А. Г. Курнакова и Н. М. Селиванова, Ю. Д'Анс и К. Н. Берендт, А. Д. Кешан, М. Г. Валяшко, И. Н. Лепешков, П. Ф. Рза-Заде и К. Л. Ганф, Я. Г. Вант-Гофф, Е. М. Шварц, У. Сборджи, М. Дукельский, Г. К. Годе и другие.

Произведенные ими исследования являются одним из этапов физико-химического обоснования процессов образования боратов в процессе генезиса солевых отложений морского типа и синтеза их в лабораторных условиях.

Не всегда удается однозначно определить: первичный или вторичный характер имеет тот или иной борат магния, как: борацит — $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 7B_2O_3$, страссфуртит — $6MgO \cdot MgCl_2 \cdot 8B_2O_3$, ашарит — $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, котоит — $3MgO \cdot B_2O_3$, пинноит — $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$, патерноит — $MgO \cdot 4B_2O_3 \cdot 4H_2O$, сульфобо-

рит — $MgSO_4 \cdot 2MgO \cdot B_2O_3 \cdot 9H_2O$, флюоборит — $3MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 3Mg(OH, F)_2$, индерит — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$, калиборит — $K_2O \cdot 4MgO \cdot 11B_2O_3 \cdot 18H_2O$ и другие, имеющие широкое распространение в соляных месторождениях. Большое значение для этого могут иметь исследования водно-солевых систем, включающих кроме борной кислоты и окиси магния также хлориды, в первую очередь, хлористый магний.

Такие экспериментальные данные получены нами в процессе исследования растворимости в системе из $MgO — B_2O_3 — MgCl_2 — H_2O$ при 25° С.

Частью настоящего исследования являлись также изотермы растворимости тройных систем: $MgO — B_2O_3 — H_2O$, $MgCl_2 — MgO — H_2O$, $MgCl_2 — B_2O_3 — H_2O$ при 25° С.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Система $MgO — B_2O_3 — MgCl_2 — H_2O$ изучалась нами изотермическим методом при 25° С.

Постоянство температуры достигалось применением обычного водяного термостата с автоматическим регулированием температуры с точностью ±0,1° С.

Исходными веществами являлись перекристаллизованная борная кислота — H_3BO_3, шестиводный хлористый магний — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, свежепрокаленная при 450° С окись магния и дистиллированная вода.

Для установления равновесия применяли обычного типа сосуд для определения растворимости с мешалкой и масляным затвором.

Химический анализ жидкой и твердых фаз производился следующими известными методами: на магний — трилонометрическим титрованием в присутствии хром синего; на окись магния — титрованием 0,01—0,1 *N* соляной кислоты в присутствии метил оранжа, на хлор — аргентометрическим титрованием по методу Мора с двухромовокислым калием в качестве индикатора, на бор — титрованием 0,01—0,1 *N* раствором гидрата окиси бария в присутствии маннита в закрытой колбе, предложенной А. И. Лазаревой.

В растворе определялись концентрация водородных ионов на приборе ЛП-5.

Состав твердых фаз, а именно боратов магния, устанавливали путем химического анализа отжатого на стеклянном фильтре, промытого водой и спиртом и подсушенного на воздухе осадка. Применялся также косвенный метод остатков, известный как метод Скрейнемакерса, когда истинный состав твердых фаз находится путем экстраполяции по составу свежеотжатого остатка и жидкой фазы.

Запись кривых нагревания велась на самопищущем пирометре академика Н. С. Курнакова марки ПК-55. Скорость нагревания была 5,2° в минуту.

Съемка рентгенограмм производилась порошковым методом на неотфильтрованном медном излучении, $CuK_\alpha = 1{,}5418Å$. Для съемки использовалась камера диаметром 57,3 *мм*.

Твердые фазы во всех опытах контролировались кристаллооптическим методом, если кристаллы были не очень мелкими и не очень гигроскопичными (например: у индерита — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$, курнаковита — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$, трибората магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$, дибората магния — $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$, гидрокотоита — $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 11H_2O$, гидроашарита — $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O$, гидроокиси магния — $Mg(OH)_2$ и борной кислоты — H_3BO_3.

Продолжительность опытов в системе была самая разнообразная. В том случае, когда выделяется диборат магния — $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ в тройной системе $MgO - B_2O_3 - H_2O$ при 25°, равновесие устанавливалось значительно медленнее и удавалось достигнуть его после внесения затравки индерита от 200 до 250 суток. При кристаллизации гидрокотоита — $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 11H_2O$ в четверной системе $MgO - B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$ при 25° равновесие достигалось через 450—500 суток, а для трибората магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$ в этой системе — через 25—30 суток.

ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ПРИ 25° С

а) Система $MgO - B_2O_3 - H_2O$

Систему ранее изучали при 25° С А. В. Николаев и А. Г. Курнакова, А. Д. Кешан, М. Г. Валяшко и К. Г. Годе, а в последнее время ее изучали Ю. Д'Анс и К. Н. Берендт при 25, 35 и 83° С.

Литературные данные по системе между собой сильно расходятся, поэтому нами было предпринято изучение ее снова.

Нами была изучена система при 25° и построена стабильная диаграмма растворимости, на которой показаны участки кристаллизации твердых фаз: гидроокиси магния — $Mg(OH)_2$, индерита — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$, трибората магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$ и борной кислоты — H_3BO_3. Данные для равновесных составов жидких фаз с перечисленными твердыми фазами (за исключением дибората магния — $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$) совпадают с данными других авторов: А. В. Николаева и А. Г. Курнаковой, а также Ю. Д'Анс и К. Н. Берендта.

В наших опытах диборат магния — $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ вел себя как метастабильная фаза, возникающая при определенных концентрациях компонентов: MgO, B_2O_3 и H_2O в жидкой фазе и

затем переходил в устойчивую фазу индерита — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$. При перемешивании система долгое время остается в неравновесном состоянии, что, по-видимому, особенно характерно для дибората магния. В том случае, когда выделялся диборат, равновесие устанавливалось значительно медленнее и достигнуть его удалось только после внесения кристаллов индерита. При длительном выдерживании системы диборат также может переходить в триборат магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$, если состав жидкой фазы находился на границе насыщения триборатом. Таким образом, диборат ведет себя как переходная фаза, которая может долгое время удерживаться в неравновесном состоянии.

б) Система $MgCl_2 — MgO — H_2O$

Некоторые данные по растворимости в этой системе при 25° С встречаются в работах В. О. Робинсона и В. Н. Ваггамана, С. Р. Берна и Е. Н. Дейвиса. Т. Маэда и С. Яман изучали системы при 25° и 50° С, Ю. Д'Анс и В. Катз — при 20° С и Е. Хайека — при 100° С.

Однако все эти работы недостаточно полны. Так, например, не определялось содержание гидроокиси магния в жидкой фазе и были найдены при 25° С только три твердые фазы: $Mg(OH)_2$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Нами проводилось ее детальное исследование. При этом установлено, что изотерма растворимости при 25° состоит не из трех, как ранее утверждалось, а из пяти ветвей кристаллизации следующих твердых фаз: гидроокиси магния — $Mg(OH)_2$, гидрооксихлоридов — $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 17H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ и $3MgO \cdot 2MgCl_2 \cdot 15H_2O$ и шестиводного хлористого магния — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Из них два гидрооксихлорида 5 : 1 : 17 и 3 : 2 : 15 были синтезированы нами впервые и установлены их области выделения и пределы устойчивости. Первый гидрооксихлорид магния — 5 : 1 : 17 устойчив в равновесии с собственными растворами, содержащими от 13,06 до 19,05%, второй — 3 : 1 : 11 — от 19,05 до 26,97% и третий — 3 : 2 : 15 — от 26,97 до 34,45% $MgCl_2$ в жидкой фазе. Средний гидрооксихлорид 3 : 1 : 11 кристаллизуется при получении магнезальных цементов.

Кристаллы у всех гидрооксихлоридов очень мелкие игольчатые и гигроскопичные. Химический состав твердых фаз для всех почек устанавливали графическим способом.

в) Система $MgCl_2 — B_2O_3 — H_2O$

Изотерма ранее была изучена частично В. Е. Грушвицким и Н. Е. Шмидт при температурах 0,25 и 100° С определением состава жидких фаз в точках инвариантного равновесия.

Нами изучена система при 25° С при всех концентрациях компонентов. Изотерма растворимости характеризуется двумя ветвями кристаллизации, отвечающими двум твердым фазам: борной кислоте — H_3BO_3 и бишафиту — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Концентрация борного ангидрида в растворе меняется от 3,13 до 0,74%.

ИЗОТЕРМА 25° С РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $MgO - B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$

Опубликованные данные по растворимости в этой системе при 25° С отсутствуют.

Н. Л. Леман и Н. Ю. Пепенфус исследовали систему при 60° С в насыщенном растворе хлористого магния и получили в осадке триборат магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$. Ю. Д'Анс и К. Н. Берендт провели исследование при 83° С при содержании $MgCl_2$ 25 вес. % в жидкой фазе и получили в осадке гидроашарит — $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ и пинноит — $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$.

В результате исследования системы нами была построена стабильная диаграмма растворимости при 25° С (см. рисунок).

Поверхность, насыщенная раствором, делится на десять полей, соответствующих десяти различным твердым фазам, кристаллизующимся в этой четверной системе: 1) гидроокиси магния — $Mg(OH)_2$, 2) гидрооксихлорида — $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 17H_2O$, 3) гидрооксихлорида — $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$, 4) гидрооксихлорида — $3MgO \cdot 2MgCl_2 \cdot 15H_2O$, 5) гидрокотоита — $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 11H_2O$, 6) гидроашарита — $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O$, 7) индерита — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ (+ курнаковит — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$), 8) трибората магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$, 9) борной кислоты — H_3BO_3 и 10) шестиводного хлористого магния — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

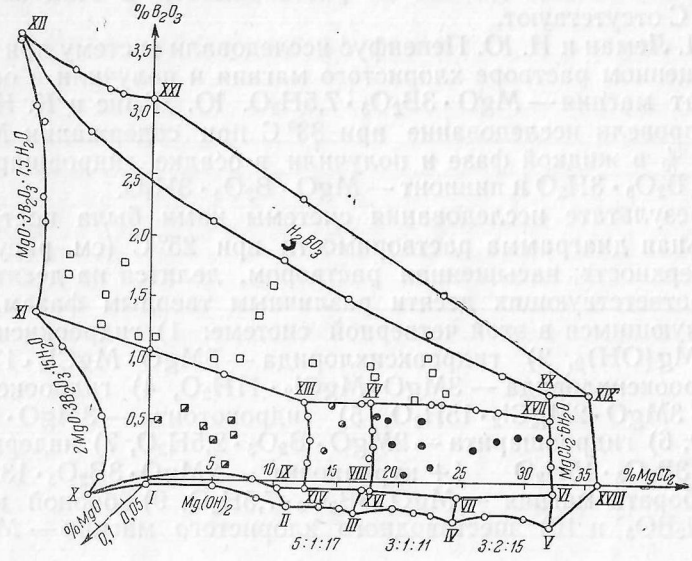
Каждое поле на диаграмме отвечает одной твердой фазе, за исключением области кристаллизации индерита. Вместе с индеритом появляется такой курнаковит, который отличается всего на две молекулы кристаллизационной воды. Внутри поля нанесены точки, отвечающие индериту и курнаковиту.

Курнаковит не образуется при 25, 35 и 83° С в тройной системе $2MgO - 3B_2O_3 - 13H_2O$, а только образуется вместе с индеритом в присутствии в растворе в этой системе хлористого магния, начиная, примерно, с 4 вес. %, а также хлористого натрия, примерно, 14 вес.%, как указывают П. Ф. Рза-Заде и К. Л. Ганф. Далее обе фазы — индерит и курнаковит — сохраняются долгое время и не исчезают. Затем при возрастании концентрации хлористого магния в растворе до 10 вес.% курнаковит исчезает, и в поле под микроскопом остается опять одна фаза — индерит.

Попытки получить чистый курнаковит не увенчались успехом. Индерит образуется в этой системе уже на вторые сутки и равновесие устанавливается через 115—120 суток. В это же время

курнаковит появляется через 70—80 суток. Обе фазы — индерит и курнаковит — хорошо различаются по своим кристаллооптическим характеристикам. В природных условиях в индерском месторождении курнаковит встречается также с индеритом. Их химический состав очень близок и, по-видимому, курнаковит является метастабильной фазой по отношению к индериту, в который он медленно переходит.

За полем индерита на диаграмме растворимости в этой четверной системе при 25 °С следует поле гидроашарита — 2MgO·



Изотерма 25° растворимости в системе:
$MgO — B_2O_3 — MgCl_2 — H_2O$

Условные обозначения: ● — $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 11H_2O$; ◑ — $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O$; ◪ — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ ($+2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$); ⊡ — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$

$B_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O$. Эта фаза была обнаружена также Ю. Д'Ансом и К. Н. Берендтом при 83° С. По своему химическому составу гидроашарит аналогичен природному минералу ашариту — $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, но первый содержит больше воды на полторы молекулы. Гидроашарит кристаллизуется очень медленно, основная масса кристаллов выпадает в осадок через 125—150 суток. Время установления равновесия достигалось в интервале времени 220—250 суток. Предел существования гидроашарита в этой системе по $MgCl_2$ в жидкой фазе находится от 15,45 до 20,28%.

Следующей твердой фазой в этой системе был нами получен

новый синтетический борат магния, до сих пор не описанный в литературе. По своему составу он аналогичен природному минералу котоиту — $3MgO \cdot B_2O_3$, но содержит кроме того одиннадцать молекул воды. Он был нами назван гидрокотоитом — $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 11H_2O$. Пределы существования гидрокотоита в этой системе при 25° С находятся в растворе при концентрации 19,88 и 35,12% $MgCl_2$. Время достижения равновесия в области кристаллизации гидрокотоита требуется до 500 суток. Гидрокотоит кристаллизуется в форме хорошо образованных пластинок, с яркой интерференционной окраской, угол погасания 6°, кристаллы двуосные, угол оптических осей меньше 60°, показатели преломления: $Ng = 1{,}506$, $Np = 1{,}488$.

Термографическая запись кривых нагревания гидрокотоита выявила два эндоэффекта при 140° и 430° С, отвечающих потере воды и один экзоэффект при 635—640° С, который в литературе носит название боратового эффекта.

Рентгенограмма порошка гидрокотоита — $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 11H_2O$ при качественном сравнении отличается от рентгенограмм индерита — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$, дибората магния — $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ и трибората магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$.

Триборат магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$ кристаллизуется во всем интервале концентраций хлористого магния в жидкой фазе вплоть до насыщения бишофитом — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Но при этом концентрация борного ангидрида в жидкой фазе постепенно падает от 4,89 до 0,74%.

Первые кристаллы трибората в этой системе возникают через сутки. Равновесие достигается через 25—30 суток.

Щелочная область диаграммы ограничена полями кристаллизации: $Mg(OH)_2$ и трех гидрооксихлоридов: $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 17H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ и $3MgO \cdot 2MgCl_2 \cdot 15H_2O$.

Диаграмма растворимости в этой четверной системы при 25° завершается небольшим полем кристаллизации бишофита — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Из всех синтезированных при изучении системы боратов в природных условиях распространен индерит и очень редко встречается курнаковит вместе с индеритом. Гидроашарит в природе встречается в виде безводной формы ашарита $MgHBO_3$. Полученный новый борат, названный гидрокотоитом,— $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 11H_2O$ в природе встречается также в виде безводной формы котоита — $3MgO \cdot B_2O_3$. Триборат магния в природе до сих пор не найден.

При последовательном нарастании основности бората от индерита к гидрокотоиту по мере увеличения концентрации хлористого магния в жидкой фазе отмечается возрастание основности боратов от двух третей до трех. При этом максимальная и минимальная концентрации борного ангидрида в растворе, равновесном с индеритом, равна 2,17 и 0,31%, для гидрокотоита соот-

ветственно равна 0,99 и 0,15%, т. е. кислотность растворов снижается, примерно, в два раза.

Состав жидких фаз для узловых точек по диаграмме четверной системы при 25 °С

№ узловых точек	Состав жидкой фазы, %				Твердые фазы
	B_2O_3	MgO	$MgCl_2$	H_2O	
I	—	0,003	—	99,997	$Mg(OH)_2$
II	—	0,062	13,06	86,878	$Mg(OH)_2$ + 5 : 1 : 17
III	—	0,071	19,05	80,879	5 : 1 : 17 + 3 : 1 : 11
IV	—	0,074	27,40	72,526	3 : 1 : 11 + 3 : 2 : 15
V	—	0,079	35,46	64,461	3 : 2 : 15 + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
VI	0,15	0,05	34,78	65,02	3 : 2 : 15 + гидрокотоит + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
VII	0,22	0,08	27,59	72,11	3 : 2 : 15 + 3 : 1 : 11 + гидрокотоит
VIII	0,23	0,07	20,23	79,47	3 : 1 : 11 + 5 : 1 : 17 + гидроашарит
IX	0,31	0,074	13,28	86,336	5 : 1 : 77 + $Mg(OH)_2$ + индерит
X	0,36	0,12	—	99,52	$Mg(OH)_2$ + индерит
XI	2,17	0,23	—	97,60	индерит + триборат
XII	4,89	0,28	—	94,83	H_3BO_3 + триборат
XIII	0,98	0,08	15,78	83,16	индерит + гидроашарит + триборат
XIV	0,24	0,073	15,45	84,23	индерит + 5 : 1 : 17 + гидроашарит
XV	0,99	0,08	20,77	78,16	гидроашарит + триборат+гидрокотоит
XVI	0,24	0,07	20,28	79,41	гидроашарит + 3 : 1 : 11 + гидрокотоит
XVII	0,78	0,06	34,69	64,47	триборат + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + гидрокотоит
XVIII	—	—	35,99	64,01	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
XIX	0,74	—	35,18	64,08	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + H_3BO_3
XX	1,04	0,07	34,79	64,10	триборат + H_3BO_3
XXI	3,12	—	—	96,88	H_3BO_3

Твердые фазы : 5 : 1 : 17 — $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 17H_2O$; 3 : 1 : 11 — $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$; 3 : 2 : 15 — $3MgO \cdot 2MgCl_2 \cdot 15H_2O$; гидрокотоит — $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 11H_2O$; гидроашарит — $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot 2,5H_2O$; индерит — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$; триборат — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$.

ВЫВОДЫ

Изучена при 25° С растворимость и твердые фазы в тройных и четверной системах.

а) $MgO — B_2O_3 — H_2O$

б) $MgCl_2 — MgO — H_2O$

в) $MgCl_2 — B_2O_3 — H_2O$

с) $MgO — B_2O_3 — MgCl_2 — H_2O$

и построены стабильные диаграммы растворимости.

1. В системе $MgO - B_2O_3 - H_2O$ были определены кривые кристаллизации следующих твердых фаз: гидроокиси магния — $Mg(OH)_2$, индерита — $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$, трибората магния — $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7{,}5H_2O$ и борной кислоты — H_2BO_3.

Установлено, что диборат магния — $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ является неравновесной фазой, при длительном выдерживании системы он переходит в индерит, а также в триборат магния, если состав жидкой фазы находился на границе насыщения с триборатом.

Изотерма растворимости при 25° системы $MgCl_2 - MgO - H_2O$ состоит из пяти ветвей, соответствующих кристаллизации пяти различных твердых фаз: гидроокиси магния — $Mg(OH)_2$, гидрооксихлоридам: $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 17H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ и $3MgO \cdot 2MgCl_2 \cdot 15H_2O$ и бишофиту — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Из них два гидрооксихлорида: 5 : 1 : 17 и 3 : 2 : 15 синтезированы нами впервые и установлен их химический состав, области выделения и пределы устойчивости.

Система $MgCl_2 - B_2O_3 - H_2O$ характеризуется отсутствием как твердых растворов, так и двойных солей.

Изотерма состоит из двух ветвей кристаллизации, отвечающих двум твердым фазам: борной кислоте — H_3BO_3 и бишофиту — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

2. Изучена нами впервые система $MgO - B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$ при 25° и построена стабильная диаграмма растворимости, поверхность насыщения которой ограничена десятью полями кристаллизации твердых фаз: борной кислоты, трибората магния, индерита + курнаковита, гидроашарита, гидрокотоита — $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 11H_2O$, гидроокиси магния, гидрооксихлоридов 5 : 1 : 17, 3 : 1 : 11, 3 : 2 : 15, шестиводного хлористого магния.

Состав гидрокотоита установлен нами впервые.

Для идентификации новой фазы гидрокотоита, а также других твердых фаз в системе применялись термографический, рентгенографический и кристаллооптический методы анализа.

Концентрация хлористого магния в жидкой фазе для индерита колеблется от 0 до 15,90%, гидроашарита — от 15,45 до 20,28% и гидрокотоита — от 19,88 до 35,12%. Триборат магния кристаллизуется в этой системе во всем интервале изменения концентрации $MgCl_2$ от нуля до насыщения.

Индерит является самым распространенным минералом среди магниевых боратов в природе.

Гидрокотоит является наиболее стабильным боратом в этой системе, который можно получить при испарении морской воды.

3. В результате проведенного исследования была построена полная диаграмма растворимости четверной системы для боратов магния при 25°. При этом были синтезированы три новые твердые фазы сложного состава.

Изученная система представляет интерес для познания процессов образования природных боратов из морской воды. Кроме того она может быть использована при разработке способов получения бормагниевых микроудобрений из природных соляных рассолов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ СТАТЬЯХ:

1. П. Ф. РЗА-ЗАДЕ, Г. БАГИРОВ, Г. С. СЕДЕЛЬНИКОВ. О метастабильности дибората магния в тройной системе $MgO - B_2O_3 - H_2O$ при 25°.— Азербайджанский химический журнал, № 2, 1964.
2. Г. БАГИРОВ, Г. С. СЕДЕЛЬНИКОВ, П. Ф. РЗА-ЗАДЕ. Изотерма растворимости систем: $MgCl_2 - M(OH)_2 - H_2O$ и $MgCl_2 - H_3BO_3 - H_2O$ при 25°.— Азербайджанский химический журнал, № 4, 1965.
3. Г. БАГИРОВ, Г. С. СЕДЕЛЬНИКОВ, П. Ф. РЗА-ЗАДЕ. Исследование системы $MgO - B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$ при 25°.— Журнал неорг. хим. Изд. АН СССР, т. 10, вып. 8, 1965.

Зак. 2280 Т-06115 Тираж 200 экз.

2-я тип. изд-ва «Наука», Москва, Шубинский пер., д. 10