

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1987

TOM LVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.64 : 546.273

## ПРОГРЕСС ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ БОРАТОВ

*Тарасевич Б. П., Кузнецов Е. В.*

Используя комплексный подход, базирующийся на симбиозе макромолекулярной и коллоидной химии полимеров с неорганической, обобщены данные о низко- и макроаэронных оксборатах металлов в кристаллическом, аморфном и стеклообразном состояниях, в растворе, расплаве и газовой фазе. На этой основе предпринята попытка представить достаточно логичную и последовательную картину их строения, показать новые пути изучения, облегчить прогнозирование свойств технических материалов и совершенствование технологии их производства. Все разнообразие боратов и многие их свойства объясняются варьированием конфигураций и конформаций макроаэронов в ответ на изменение внешних воздействий благодаря гибкости связей В—О—В за счет атомов О в состоянии, переходном от  $sp^2$ - к  $sp$ -гибридизации с атомами В. Подчеркнута необходимость развития полимерной химии соединений со связью Э—О—Э (Э=В, Si, P, Al и др.). Отмечено, что на передний план при этом выступает химия макроаэронов.

Библиография — 265 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	353
II. Гидратированные бораты . . . . .	354
III. Безводные оксбораты . . . . .	365
IV. Заключение . . . . .	384

## I. ВВЕДЕНИЕ

Единство природы и различия органических, элементоорганических и неорганических полимеров уже обсуждались в обзоре [1], где отмечена недостаточная проработанность этого вопроса в отношении последних. Число новых публикаций на данную тему измеряется буквально единицами [2, 3]. Это явно не соответствует распространенности и значению неорганических полимеров в природе и технике [4–8]. Ранее идеи, развитые в монографии [9], стимулировали рассмотрение некоторых аспектов макромолекулярной физики и химии оксида бора и оксборатов водорода [1]. Настоящий обзор посвящен полимерным оксборатам<sup>1</sup> металлов (далее — просто бораты).

<sup>1</sup> Фтор-, пероксо- и иные боратные системы, равно как и неорганические полимеры со связями В—О—Э в макроаэрионах (Э=Si, Al, P и др.), т. е. соответствующие полиборатомоноксаны [10], здесь не рассматриваются. Отметим лишь, что привлечение положений химии ВМС позволяет по-новому подойти к синтезу подобных полимеров и материалов на их основе [11–16].

Особенности строения электронной оболочки бора обуславливают наличие в структурах боратов  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридов  $BO_3$  и  $BO_4$ , а также возможность их взаимопревращений [17]. Это усложняет строение боратов в сравнении, например, с фосфатами [18] или силикатами [19]. Расшифровка структур многих боратов почти не нашла отражения в терминологии, особенно в названиях природных соединений, носящих тривиальный характер. Хотя стереорегулярные кристаллические линейные (цепные и циклоцепные) полианионы боратов с учетом рекомендаций [20] вполне можно описать с помощью стереохимических определений и обозначений, принятых ИЮПАК для полимеров [21], на практике такой терминологией не пользуются. Поскольку существующая ныне номенклатура полимеров [20–22] относится лишь к линейным однотяжным и квазиоднотяжным структурам, в настоящей работе сохранена в основном традиционная терминология химии боратов, в частности префиксы «филло» и «текто» применяются для обозначения дву- и трехмерных структур соответственно [23]. Так как термин «полианион» в химии боратов имеет двоякий смысл — часто им обозначают как собственно полимерные (цепные, слоистые, сетчатые), так и изолированные (островные) анионы невысокой степени полимеризации — в настоящем обзоре последние названы олиго- [24], а первые — макроанионами. Макроанионы в свою очередь подразделяют на линейные (поли-), слоистые (филло-) и сетчатые (текто-). Вместо терминов типа «основные структурные блоки» [25], «основные строительные единицы» [26] и т. п. использован заимствованный из химии ВМС термин «составное повторяющееся звено» (СПЗ) [27] (его называют также элементарным [28]). Символ « $\infty$ » заменен применяемым в химии ВМС обозначением « $n$ ».

Олигоанионы подразделяются, как обычно, на три-, тетра-, пентаборатные и т. д. Для отображения их разнозвучности, обусловленной различным сочетанием  $BO_3$  и  $BO_4$  при одинаковом числе атомов В, удобнее всего применять номенклатуру комплексных соединений [29]. В обзор вошли сведения об оксборатах, опубликованные до 1985 г., в том числе данные о новых олигоанионах с  $n=12$  [30],  $n=16$  [31], о гентаборатном СПЗ [32] и др., например о структуре  $CaO \cdot 2B_2O_3 \cdot 0,5H_2O$  [33], не вошедшие в один из последних обзоров [34]. Дополнены также сведения о безводных кристаллических [26] и стеклообразных [7, 35] боратах и т. д.

## II. ГИДРАТИРОВАННЫЕ БОРАТЫ

### 1. Кристаллические соединения

Основные принципы построения структур [25] с учетом положений химии ВМС изложены ниже:

1. Простейшими группами в структурах являются  $BO_3$  и  $BO_4$ .
2. Моно- и димерные анионы построены только из  $BO_3$  либо только из  $BO_4$ .
3. Мономерные анионы за счет олигоконденсации склонны к образованию реакционноспособных анионных фторолигомеров, в которых степень полимеризации простейших групп  $BO_3(BO_4)$ , выступающих уже в качестве структурных фрагментов (субъединиц [20]) олигоанионов,  $n \geq 3$ .
4. Олигоанионы, названные в п. 3, могут быть модифицированы за счет прививки к ним боковых ответвлений из числа как бор-, так и иных элемент-кислородных групп.
5. Как мономерные, так и олигомерные (в том числе модифицированные) анионы путем поликонденсации (иногда с раскрытием циклов) могут полимеризоваться в макроанионы, выступая на данном этапе структурной организации уже в качестве СПЗ макроанионов<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Макроанионы способны затем образовывать еще более высокие формы надмолекулярной (точнее «наданионной») структурной организации, например морфозы типа сферолитов.

6. В структурах гидратированных боратов возможно взаимное существование макроанионов с моно-, ди- и олигоанионами.

7. В гидратированных боратах способные к протонированию атомы кислорода протонируются обычно (но не всегда) в такой последовательности: вначале концевые ионы кислорода (с образованием гидроксильных групп), затем атомы кислорода  $sp^3$ -гибрида  $\text{BO}_4$ , далее атомы кислорода  $sp^2$ -гибрида  $\text{BO}_3$  и, наконец, гидроксильные группы (с образованием молекул воды).

Вода в кристаллических гидратированных боратах может содержаться как в молекулярной форме (различают 5 классов такой воды [36]), так и в виде протонов и гидроксилов, при этом важную роль в построении структур играют водородные связи. По мере снижения содержания воды степень поликонденсации и плотность поперечной сшивки бор-кислородных анионов увеличивается [36].

На рис. 1 (см. стр. 386) представлены известные виды боратных моно-, ди- и олигоанионов в полностью гидратированной форме. В реальных боратах обнаружены и частично дегидратированные формы. Часть олигомеров, изображенных на рис. 1 ( $\Gamma$ ,  $\alpha$ ;  $\mathcal{J}$ ; 3), пока обнаружена только в модифицированном виде и в качестве СПЗ макроанионов. Примеры подобных модифицированных СПЗ приведены на рис. 2.

На рис. 3 представлен «тример пентамера» (т. е. трипентаборат, но не собственно пентадекаборат), обнаруженный в структуре природного аммониоборита [37], а также олигоанион  $[\text{B}_{16}\text{O}_{24}(\text{OH})_{10}]^{10-}$ , в котором имеются два гептаборатных аниона, скрепленных треугольниками  $\text{BO}_3$  [31]. Последний пример можно рассматривать также как исключение из пункта 7 вышеупомянутых принципов; в присутствии молекул воды в структуре имеется связанный с бором непротонированный кислород.

Начиная с триборатов ( $1\text{BO}_3+2\text{BO}_4$ ) уже появляются стереоизомеры. Триборатный цикл входит составной частью почти во все олигоанионы (при этом в структуре гексамеров центральный атом О координируется сразу с тремя атомами В, заряд гексамеров не равен числу атомов В (IV), как у других олигоанионов, а на единицу меньше). Исключение составляет одна из разновидностей тетраборатного соединения.

Стереохимическое сходство боратов с органическими соединениями уже привлекало внимание исследователей [38], а рис. 3, б демонстрирует их способность к образованию «хелатных» комплексов, лежащих в основе многих координационных полимеров [39].

Примеры боратов, в макроанионах которых остатки моно- и олигоанионов выступают уже в качестве СПЗ, имеются в табл. 1 и 2. На рис. 4 и 5 изображены фрагменты некоторых макроанионов, включенных в эти таблицы.

Совокупность представленных данных позволяет судить о многообразии макроанионов, причины которого обсуждены в гл. IV. Ранее [1] в свете представлений о функциональности мономеров при поликонденсации [76] уже рассматривалась тенденция к образованию преимущественно гетероциклоценных и слоистых полибороксановых макроанионов, возможность их последующего сшивания, а также образования статистических и блок-сополимеров со связями В—О—Э (Э=Si, Al, P и др.). Из тех же предпосылок вытекает и возможность модификации структур, изображенных на рис. 1, путем прививки различных боковых ответвлений и образования СПЗ, представленных на рис. 2. Подобная трансформация происходит и в случае, если поликонденсация олигоанионов сопровождается раскрытием циклов, как это имеет место, например, при превращении буры в кернит по схеме рис. 6 [25].

Следует заметить, что полибораты, например гидроборат и колеманит — (III) и (IV) в табл. 1, вопреки мнению автора [6], нередко образуют наданионные морфозы типа сферолитов [77].

Поскольку бор хорошо поглощает медленные, а водород — быстрые нейтроны [78], гидратированные бораты и вяжущие композиции на их основе [79, 80] перспективны как материалы для защиты от нейтронного излучения. Механические показатели (плотность, твердость и др.)

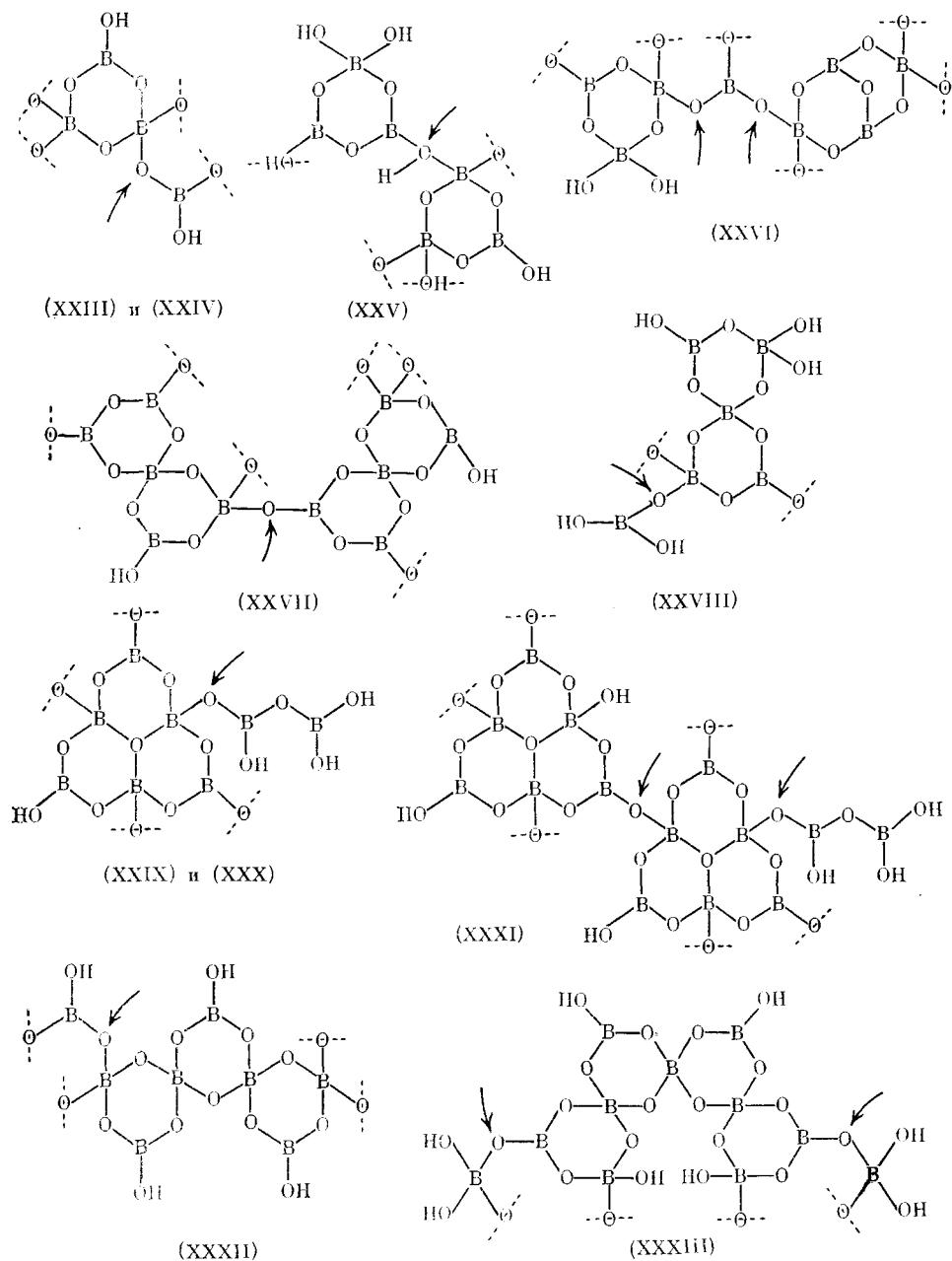


Рис. 2. Примеры модифицированных СПЗ в макроанионах гидратированных боратов (цифровые обозначения соответствуют принятым в табл. 2 для конкретных соединений); стрелками указаны места прививки субъединиц, пунктиром разделены проходные атомы кислорода, общие с соседними СПЗ (см. примечание к табл. 2)

растут почти линейно по мере перехода от моно- к ди- и олигоанионным структурам и далее к полимерам, достигая максимума у сетчатых макроанионов [81]. Последние содержат также максимальное количество бора, но содержание водорода при этом сводится к минимуму. Значит, оптимальными свойствами обладают цепные либо слоистые макроанионы. Представление о необходимом соотношении компонентов дают данные табл. 1 и 2, условия же синтеза вяжущих материалов должны быть близки к условиям синтеза монокристаллов (см. цитируемые в таблицах

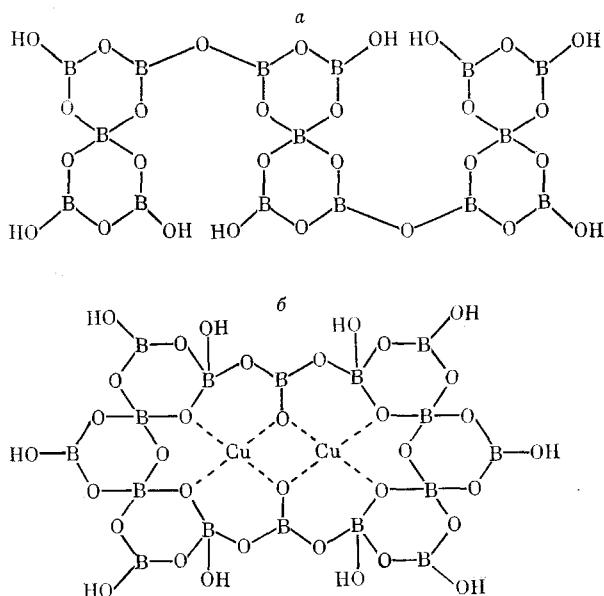


Рис. 3. Трипентаборатный олигоанион (а) в природном аммо-ниборите  $(\text{NH}_4)_3[\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и олигоанион с  $n=16$  (б) как часть «хелатного» олигоаниона в синтетиче- ском  $\text{Na}_6[\text{Cu}_2(\text{B}_{16}\text{O}_{24}(\text{OH})_{10})] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

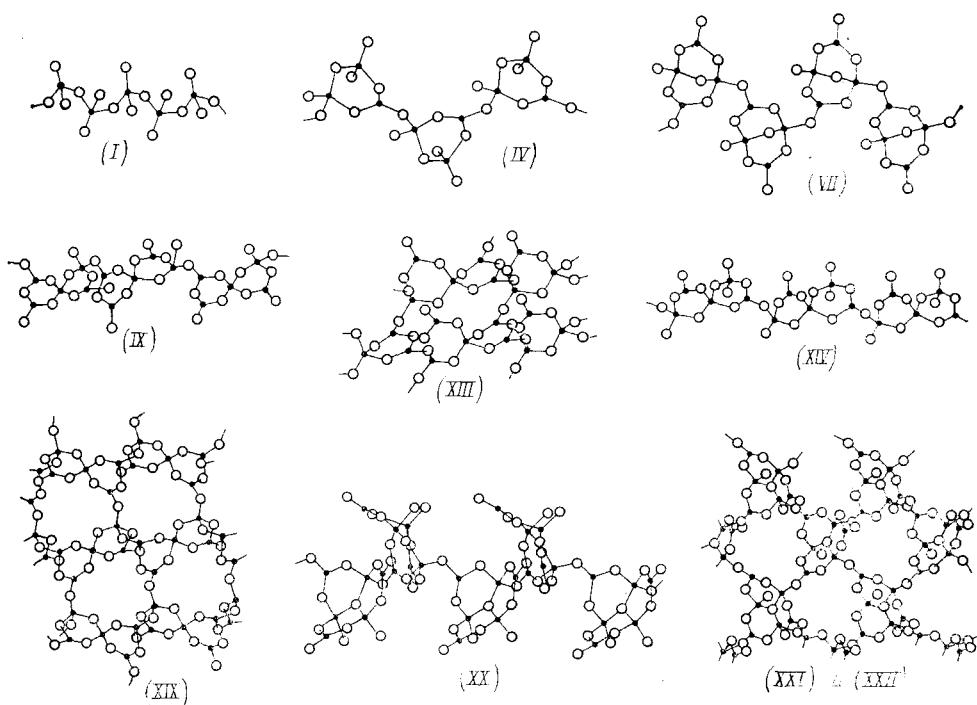


Рис. 4. Фрагменты макроанионов некоторых боратов, представленных в табл. 1; атомы водорода в гидроксильных группах для простоты опущены; здесь и далее малый черный кружок означает бор, а большой белый — кислород

Таблица 1

Примеры полимерных гидратированных кристаллических боратов с «обычными» СПЗ (см. также рис. 1 и 4)

СПЗ <sup>a</sup> макроанионов	Исходный мономер или форолигомер	Вид и формула макроанионов	Примеры конкретных соединений (для природных боратов даны также тривиальные названия)	Ссылки	Обозначение
Моноборатное	$[B(OH)_4]^{1-}$	Цепной $[B^{IV}O(OH)_2]_n^{n-}$	Вимсит $Ca[B(OH)_2]_{2n} = CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$	[40]	(I)
Триборатное	$[B_3O_3(OH)_4]^{1-}$	Циклоцепной $[B_2^{III}B^{IV}O_4(OH)_2]_n^{n-}$ Циклоцепной $(B_2^{III}B^{IV}O_4(OH)_3)_{2n}^{2n-}$	$Tl[B_3O_4(OH)_2]_n \cdot 0,5H_2O = Tl_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ Гидроборацит $CaMg[B_3O_4(OH)_3]_{2n} \cdot 3H_2O = CaO \cdot MgO \times 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$	[41]	(II)
	$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$	Слоистый $[B^{III}B_2^{IV}O_5(OH)]_{nn}^{2nn-}$	Колеманит $Ca[B_3O_4(OH)_3]_n \cdot H_2O = 2CaO \cdot 3B_2O_5 \cdot 5H_2O$ Фабианит $Ca[B_3O_5(OH)]_{nn} = 2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot H_2O$ (моноклин.) $Ca[B_3O_5(OH)]_{nn} = 2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot H_2O$ (орторомбич.)	[42]	(III)
Тетраборатное 6	$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$	Циклоцепной $[B_2^{III}B_2^{IV}O_6(OH)_2]_n^{2n-}$	$Na_2[B_4O_6(OH)_2]_n = Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot H_2O$	[43]	(IV)
Пентаборатное	$[B_5O_6(OH)_4]^{1-}$	Циклоцепной $[B_4^{III}B^{IV}O_7(OH)_2]_n^{n-}$ Циклоцепной $[B_3^{III}B_2^{IV}O_7(OH)_3]_{nn}^{2n-}$	Лардереллит $NH_4[B_5O_7(OH)_2]_n \cdot H_2O = 2NH_4OH \cdot 5B_2O_3 \cdot 3H_2O$ Эзкуррит $Na_2[B_5O_7(OH)_3]_n \cdot 2H_2O = 2Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$	[44]	(V)
	$[B_5O_6(OH)_5]^{2-}$	Слоистый $[B_3^{III}B_2^{IV}O_8(OH)]_{nn}^{2nn-}$ То же в сочетании с мономерным $B(OH)_3$ , расположенным в полостях слоев <sup>b</sup>	Назинит $Na_2[B_5O_8(OH)]_{nn} \cdot 2H_2O = 2Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 5H_2O$ $K_2[B_5O_8(OH)]_{nn} \cdot 2H_2O = 2K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 5H_2O$ Гоуэрит $Ca[B_5O_8(OH)]_{nn} B(OH)_3 \cdot 3H_2O = CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ р- и А-витчиты $Sr_2[B_5O_8(OH)]_{2nn} \cdot B(OH)_3 \cdot H_2O = 4SrO \times 11B_2O_3 \cdot 7H_2O$	[45]	(VI)

Таблица 1 (окончание)

СПЗ <sup>a</sup> макроанионов	Исходный мономер или форолигомер	Вид и формула макроанионов	Примеры конкретных соединений (для природных боратов даны также тривиальные названия)	Ссылки	Обозначение
Пентаборатное	$[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$	Циклоцепной $[B_2^{III}B_3^{IV}O_7(OH)_4]_n^{3n-}$	Пробертит $NaCa[B_5O_7(OH)_4]_n \cdot 3H_2O = Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \times 10H_2O$	[54]	(XIV)
		Слоистый $[B_2^{III}B_3^{IV}O_8(OH)_2]_{nn}^{2nn-}$	Хейдорнит $Na_2Ca_3Cl(SO_4)_2[B_5O_8(OH)_2]_{nn}^r$ $Na_3[B_5O_8(OH)_2]_{nn} \cdot H_2O = 3Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 4H_2O^r$	[55]	(XV)
		<sup>c</sup> Сетчатый $[B_2^{III}B_3^{IV}O_9]_{nnn}^{3nn-}$	$Li_3[B_5O_8(OH)_2]_{nn} = II = 3Li_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 2H_2O$ (ромбич.) <sup>d</sup> Хильгардит $Ca_2[B_5O_9]_{nnn} \cdot Cl \cdot H_2O = 3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 5B_2O_3 \times 2H_2O$ (монокл.) <sup>d</sup> $Na_3[B_5O_9]_{nnn} \cdot H_2O = 3Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 2H_2O$	[56]	(XVI)
Гексаборатное	$[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$	Циклоцепной $[B_3^{III}B_3^{IV}O_8(OH)_4]_n^{2n-}$	Аристарайнит $Na_3Mg[B_6O_8(OH)_4]_{nn} \cdot 4H_2O = Na_2O \cdot MgO \times 6B_2O_3 \cdot 8H_2O$	[60]	(XX)
		Слоистый $[B_3^{III}B_3^{IV}O_8(OH)_2]_{nn}^{2nn-}$	Ноблент $Ca[B_6O_9(OH)_2]_{nn} \cdot 3H_2O = CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ Танеллит $Sr[B_6O_9(OH)_2]_{nn} \cdot 3H_2O = SrO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$	[61]	(XXI)
				[61]	(XXII)

<sup>a</sup> СПЗ макроанионов [27] может не совпадать со стереоповторяющимся звеном [21]. Так, у вимсита (I) СПЗ  $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -B-O- \\ | \\ OH \end{array}$ , а стереоповторяющимся по существу является дибортное звено, состоящее из двух тетраэдров  $BO_4$  [40].

<sup>b</sup> См. также табл. 2 (XXIII) и (XXIV).

<sup>c</sup> В гоурите мономерные группы  $B(OH)_3$  расположены в каждом слое, в р- и А-витчитах через слой. В структурах последних двуслойные укладки из идентичных филлоанионов различаются лишь взаимным расположением; если первые слои совпадают, то второй слой А-витчита является зеркальным отражением второго слоя р-витчита в плоскости, перпендикулярной оси с [62].

<sup>d</sup> Хотя исходным для (XV) и (XVI) является один и тот же форолигомер  $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$ , его поликонденсация может протекать с участием различных OH-групп, так что в итоге для (XV) концевыми остаются по одной группе OH у двух разных трисугольников, а для (XVI) — сразу две OH у одного из тетраэдров.

<sup>e</sup> При синтезе под давлением около 100 МПа образуется  $Li_3[B_5O_8(OH)_2] \cdot I$  (тетрагональ.), в анионной сетке которого можно выделить спиралеобразные ленты из триборатных циклов  $(BO_3)_2 + 2BO_4$  [63]. Сечения деформационной электронной плотности этого бората [64] свидетельствуют о ковалентном характере связей бор—кислород в группах  $BO_3$  и  $BO_4$ , а также в мостиках  $B-O-B$ , тогда как связи  $Li-O$  являются существенно ионными.

<sup>f</sup> Сам тектоанион уже является безводным, он не содержит функциональных OH-групп, являясь продуктом высшей ступени трехмерной поликонденсации форолигомера  $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$ . Образующийся цеолитоподобный бор—кислородный каркас имеет крупные полости, в которых размещены молекулы воды, а в случае (XVII) еще и хлор, так что бораты (XVII) и (XIX) служат как бы промежуточной ступенью на пути к полностью безводным системам — см. (LXII) и (LXIII) в табл. 3. Имея одно и то же СПЗ, макроанионы у (XVII) и (XIX) состоят из различных стереоповторяющихся звеньев: у (XVII) период идентичности вдоль бор—кислородных цепочек в сетке составляет 0,63 нм, а у (XIX) — 1,12 нм, т. е. соответствует 2 СПЗ.

<sup>g</sup> Такой же тектоанион имеет и триклиническая модификация хильгардита [65].

Примеры полимерных гидратированных кристаллических боратов с

Исходные моно- и олигомеры, прививка которых формирует субъединица в СПЗ	Вид и формула макроаниона <sup>a</sup>
$(2\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4)_6$	Циклоцепной $[\text{B}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{OH}) \cdot \text{B}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})]_n^{2n-}$
$(1\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4) + (2\text{BO}_3 + 1\text{BO}_4)$	Слоистый <sup>b</sup> $[\text{B}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{B}_2^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3(\text{OH})_3]_{nn}^{nn-}$
$(2\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4)^r + 1\text{BO}_3 + (1\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4)$	Сетчатый $[\text{B}_2^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_7 \cdot \text{B}^{\text{III}}\text{O}_{1,5}\text{B}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_{4,5} \times \times (\text{OH})_2]_{nnn}^{4nn-}$
$(3\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4) + (3\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4)$	Слоистый $[\text{B}_3^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_8(\text{OH}) \cdot \text{B}_3^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_8(\text{OH})]_{nn}^{4nn-}$
$(2\text{BO}_3 + 3\text{BO}_4) + 1\text{BO}_3$	Циклоцепной $[\text{B}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{IV}}\text{O}_{7,5}(\text{OH})_3 \times \times \text{B}^{\text{III}}\text{O}_{0,5}(\text{OH})_2]_n^{3n-}$
$(3\text{BO}_3 + 3\text{BO}_4) + 2\text{BO}_3$	Слоистый $[\text{B}_3^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{IV}}\text{O}_{8,5}(\text{OH}) \cdot \text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_{1,5}(\text{OH})_3]_{nn}^{2nn-}$
$(3\text{BO}_3 + 3\text{BO}_4) + (3\text{BO}_3 + 3\text{BO}_4) + 2\text{BO}_3$	Слоистый $[\text{B}_3^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{IV}}\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot \text{B}_3^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{IV}}\text{O}_{9,5}(\text{OH}) \times \times \text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_{1,5}(\text{OH})_3]_{nn}^{4nn-}$
$(3\text{BO}_3 + 4\text{BO}_4) + 1\text{BO}_3$	Циклоцепной <sup>d</sup> $[\text{B}_3^{\text{III}}\text{B}_4^{\text{IV}}\text{O}_{11}(\text{OH})_8 \cdot \text{B}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})]_n^{4n-}$
$(4\text{BO}_3 + 5\text{BO}_4) + 1\text{BO}_4 + 1\text{BO}_4$	Слоистый $\{\text{B}_4^{\text{III}}\text{B}_5^{\text{IV}}\text{O}_{14}(\text{OH})_4 \cdot [\text{B}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})_2]_2\}_{nn}^{7nn-}$

<sup>a</sup> Для сохранения единства при переходе к СПЗ безводных боратов (см. гл. III) на рис. 2 принято бор-кислород [25, 34]. Поэтому при совпадении написания СПЗ формулы субъединиц несколько

<sup>b</sup> Исходный форолигомер изображен на рис. 1 (*Г, б*); схему формирования полианиона см. на рис. 6.

<sup>c</sup> Особенностью филлоаниона этого бората является прививка боковых ответвлений  $(2\text{BO}_3 + 1\text{BO}_4)$  к основам мостики  $\text{B}-\text{OH}-\text{B}$  [69], а не  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ , как обычно. Поскольку два атома кислорода (в местах прививки  $\text{B}^{\text{IV}}$  в нем, а именно равен не  $-3$ , а лишь  $-1$  (ср. также с (XX)–(XXII) в табл. 1 и (XXIX)–(XXXI) в

<sup>г</sup> Исходный форолигомер изображен на рис. 1 (*Г, а*).

<sup>d</sup> СПЗ полианиона данного бората можно рассматривать и как димер СПЗ (XXIV) в настоящей таблице.

оригинальные работы). Ясно, что для получения технических вяжущих веществ пригодны поликристаллические и даже аморфные полимеры, которые у боратов формируются при 323–523 К [17], причем образование филлоанионов протекает обычно в гидротермальных условиях [82]. Целесообразно использовать для этого накопленный в химии ВМС опыт проведения реакций поликонденсации [83] и обратиться к механохимическим реакциям [84], уже входящим в практику синтеза боратов [85].

Гидратированные бораты, например кальциевые, производят в промышленных масштабах [86]. Содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  в полимерных боратах выше, чем в мономерных и олигомерных, поэтому в настоящее время при производстве боратов кальция полуфабрикат  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с моноанионом  $[\text{B}(\text{OH})_4]^{1-}$  [34] в ходе так называемой «сушки» [86, с. 115] подвергают поликонденсации с превращением в товарный продукт  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (43%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Получение коммерческих препаратов с более высоким содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  возможно при условии дальнейшего повышения степени полимеризации бор-кислородных анионов.

модифицированными (комбинированными) СПЗ (см. также рис. 2 и 5)

Таблица 2

Примеры конкретных соединений (для природных боратов даны также триниальные названия)	Ссылки	Обозначение
Кернит $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ti}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[66] [67, 68]	(XXIII) (XXIV)
$\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_5]_{2nn} = \text{MgO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	[69]	(XXV)
$\text{Ca}_2[\text{B}_8\text{O}_{13}(\text{OH})_2]_{nnn} = \text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	[33]	(XXVI)
Бирингучит $\text{Na}_4[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_2]_{nn} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[70]	(XXVII)
Калиборит $\text{HKMg}_2[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5]_{2n} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	[71]	(XXVIII)
Стронциоборит $\text{Sr}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]_{nn} = \text{SrO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]_{nn} = \text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[72] [73]	(XXIX) (XXX)
Стронциоджинорит $(\text{Sr, Ca})_2[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6]_{nn} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2(\text{Sr, Ca})\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	[74]	(XXXI)
$\text{Ti}_4[\text{B}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_4]_n \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[68, 32]	(XXXII)
Преображенскит $\text{HMg}_8[\text{B}_{11}\text{O}_{16}(\text{OH})_8]_{nn} = 6\text{MgO} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	[75]	(XXXIII)

выделение субзвеньев в СПЗ и СП3 в макроанионах по проходным атомам кислорода [35], а не по связям, отличающимся от принятых в [25, 34].

Но цепи гидроборацитового типа — см. (III) и (IV) в табл. 1, равно как и связка этих цепей в слои (через и сшивки) оказываются трехкоординированными (с 2В и 1Н), то заряд СПЗ не совпадает с числом атомов настоящей таблице).

Практический интерес представляют и характерные для полимеров кляющие, связующие и пленкообразующие свойства боратов [87, 88], рассматриваемые в следующем разделе.

## 2. Растворы оксборатов

Наиболее изучены водорастворимые бораты *s*-элементов группы IA. При растворении в воде их макроанионы подвергаются деструкции вплоть до образования моно-, ди- и олигоанионов с  $n=3 \div 5$  [1].

Области преобладающего существования некоторых из них в растворе показаны на рис. 7 [34, 82].

Характерно, что структуры, построенные целиком из тетраэдров  $\text{BO}_4$  (например, сетчатые макромолекулы  $\text{HBO}_2\text{-I}$  [1]), в отличие от структур, содержащих также и треугольники  $\text{BO}_3$  (например, циклоцепные макромолекулы  $\text{HBO}_2\text{-II}$  [1]) гидролизуются очень медленно, что позволяет выделить их из смеси [89]. Следовательно, устойчивость боратных макроанионов к гидролизу можно повысить, заполняя электронами вакантные *p*-орбитали  $sp^2$ -гибридов  $\text{BO}_3$  за счет взаимодействия их с доно-

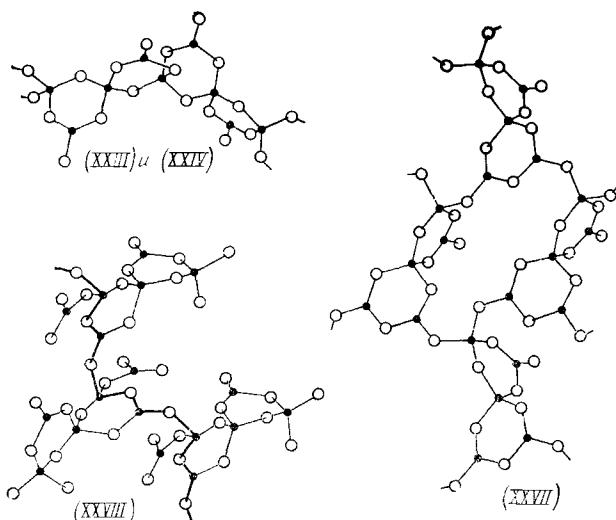


Рис. 5. Фрагменты макроионов некоторых боратов, представленных в табл. 2

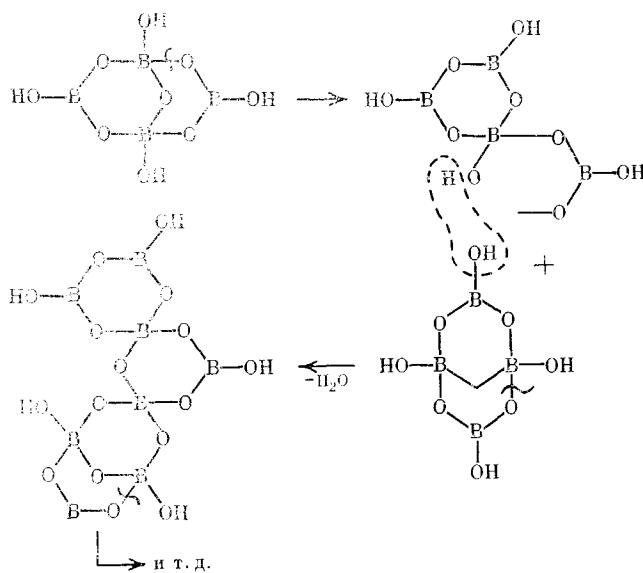


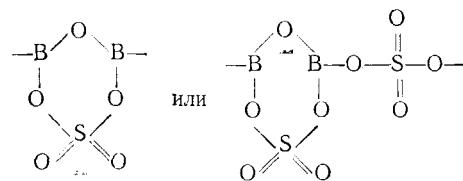
Рис. 6. Схема реакции полимеризации буры в кернит [25]

рами электронной плотности, например, с фосфатами [7, 15], либо путем воздействия УФ [13] или ионизирующих [90] излучений и т. п. способами.

Высококонцентрированные растворы в системах  $M_xO_y - B_2O_3 - H_2O$  ( $M$  – металл) [87, 88], получаемые при нагреве или гидротермальной обработке, обладают kleящими, связующими и пленкообразующими свойствами. Такие же свойства имеют концентрированные растворы в системе  $M_2O - B_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  [91]. В последнем случае уже незначительное содержание в композициях кислородных соединений бора вызывает качественные изменения структуры и свойств образующихся статистических и блок-сополимеров [91].

Как уже отмечалось [1], истинные полимерные растворы боратов скорее всего могут быть получены в неводных растворителях – либо органических, типа нитробензола, в котором они набухают [92], либо «воздоотнимающих» неорганических, типа  $H_2SO_4$  [93]. Полагают, что в последнем случае растворение сопровождается либо комплексообразова-

нием [94], либо полимераналогичными превращениями с образованием СПЗ типа [95]



Отмечено также образование в растворах комплекса между  $\text{B}(\text{OH})_3$  и солями железа [96].

Совокупность представленных выше данных дает ключ к пониманию рудогенезиса природных боратов и установлению необходимых условий получения их синтетических аналогов.

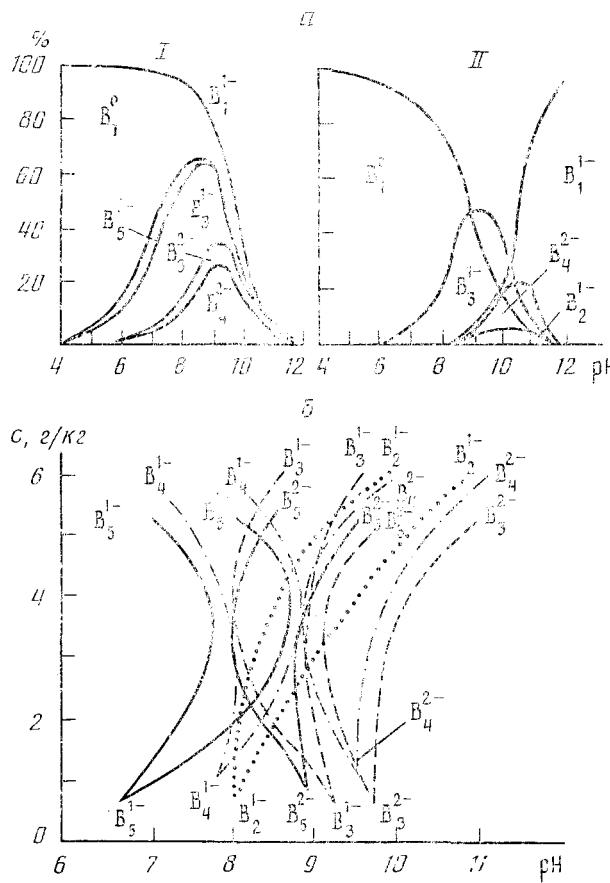
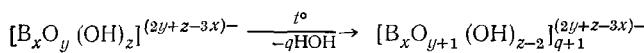


Рис. 7. Боратные гомологи в водных растворах ( $\text{B}_n^{m-}$  — сокращенные обозначения соответствующих боратов, представленных на рис. 1): а) доля соответствующего бората как функция pH раствора при концентрации бора  $c=0,4 \text{ M}$  и  $T=298 \text{ K}$  (I), а также при  $c=0,6 \text{ M}$  и  $T=393 \text{ K}$ ; б) области преобладающего существования как функция pH и концентрации бора  $c$  в интервале  $1 \div 6 \text{ г/кг}$  (по данным [34, 82])

В природе при  $T < 323 \text{ K}$  первично-седиментационными являются моно-, ди- и олигобораты, которые затем в постседиментационный период претерпевают различного рода изменения. В результате поликонденсации, протекающей по схеме [38]:



и при подходящих условиях сопровождающейся раскрытием циклов (рис. 6), прививкой боковых групп и т. п. процессами первично-седиментационные бораты при изменении термодинамической обстановки в глубоких слоях обычно переходят во вторичные, постседиментационные, как правило, цепные либо слоистые бораты [82].

Для получения синтетического бората той или иной структуры его необходимо осаждать из раствора, содержащего определенные моно- или олигоанионы. В то же время, как видно из данных рис. 7, каждый из них преимущественно существует лишь в узких пределах температуры, pH, концентрации, а также (см. гл. IV) в присутствии тех или иных катионов металлов и, наконец, в ограниченном временном интервале (при «старении» растворов). Это значительно осложняет разделение боратных гомологов, которое требует применения ряда технологических тонкостей и специальных приемов [34, 86, 97–99]. Если же в растворе присутствуют боратные гомологи сразу нескольких видов, то из такого раствора осаждаются некристаллические аморфные бораты переменного состава.

### 3. Аморфные системы — поведение при нагреве

Помимо отмеченного выше пути, аморфные бораты образуются и в ходе дегидратации кристаллических гидратированных боратов (при температуре, обеспечивающей удаление из структур наиболее прочно связанных групп OH), давая так называемые аморфные порошки [77]. Процесс превращения аморфных боратов в кристаллические безводные соединения при дальнейшем нагреве сопровождается эффектом, получившим название «боратовой перегруппировки» (БП) [77].

В отличие от обычной кристаллизации, лимитируемой скоростью отвода энергии от системы, БП носит взрывной (цепной) экзотермический характер, наступает всегда при определенной, воспроизводимой для каждого бората температуре (лежащей несколько ниже  $T_{пл}$ ) и сопровождается сильной усадкой, повышением плотности и твердости вещества, так что по физическим свойствам трудно предположить, что до и после БП имеешь дело с веществом одинакового химического состава [77]. Установлено [100–103], что выше температуры экзоэффекта БП образцы состоят, как правило, из смеси двух боратов, для одного из которых модуль  $m = B_2O_3/M_xO_y$  выше, а для другого ниже, чем у исходного бората — в пределе из  $B_2O_3$  ( $m = \infty$ ) и мономерных (димерных) боратов с минимальным модулем, если вновь образующиеся бораты термодинамически неустойчивы. С точки зрения химии ВМС это весьма напоминает реакции твердофазной поликонденсации [104] или полимеризации [105]. Обе реакции протекают с заметной скоростью в узкой области температур ниже  $T_{пл}$ , носят автокаталитический характер, имеют высокий температурный коэффициент скорости и большую энергию активации. Учитывая, что к моменту протекания БП аморфные бораты уже лишены функциональных групп OH [100–103]<sup>3</sup> (хотя выделение низкоанионных продуктов в химии силикатов связывают также с процессами поликонденсации как альтернативы ионной полимеризации [107]), более вероятно, что БП представляет собой своеобразный процесс твердофазной полимеризации. Следует отметить, что в ходе БП часто происходит принципиальное изменение структур СПЗ макроанионов. Например, колеманит — (IV) в табл. 1 после БП превращается в смесь  $Ca[(BO_2)_2]_n$  — (XXXV) в табл. 3 и  $Ca_2[B_8O_{14}]_{nnn}$  — (LXXVI) в табл. 4 [102], а гидроборатит — (III) в табл. 1 — в смесь  $Ca[(BO_2)_2]_n$  и  $Mg_2\{[B_4O_7]_{nnn}\}_2$  — (XLIX) в табл. 3 [101], преображенскит — (XXXIII) в табл. 2 — в смесь  $Mg_2\{[B_4O_7]_{nnn}\}_2$  и  $Mg_2B_2O_5$  с димерным анионом (при дальнейшем нагреве первый из них инконгруэнтно плавится, распадаясь на тот же  $Mg_2B_2O_5$  и  $B_2O_3$ , которые и являются конечными продуктами термических превращений преображенскита [103]). В полимерной химии фосфатов подобное раскрытие и преобразование циклов связывают

<sup>3</sup> Исключение составляют некоторые бораты железа [106].

с их гетеролитическим разрывом и возникновением цвиттер-ионов, далее полимеризация протекает по ионному механизму [5, с. 91]. Относительно боратов известно лишь (на примере так называемых «октаборатов» кальция, фактически являющихся тетраборатами [108]), что хотя ни сами они, ни продукты их дегидратации электропроводностью не обладают, однако последняя появляется при температуре БП [109], несмотря на то, что  $T_{\text{пл}}$  лежит выше на 100°. Однако электропроводность может проявиться и при гомолитическом разрыве циклов, сопровождающимся возникновением радикалов. Ясность в этот вопрос могли бы внести исследования БП методом ЭПР, а также ее инициирование различными методами. До сих пор БП инициировали преимущественно термически, тогда как в химии ВМС для инициирования твердофазной полимеризации используют радиационный, механохимический и другие способы [105]<sup>4</sup>.

Приведенные примеры демонстрируют различия в строении гидратированных и безводных боратов даже с одинаковыми катионами и целесообразность отдельного рассмотрения этих генетически взаимосвязанных соединений.

### III. БЕЗВОДНЫЕ ОКСОБОРАТЫ

#### 1. Кристаллические соединения

Основными путями получения кристаллических безводных оксборатов являются рассмотренная выше БП (для аморфных порошков), синтез из растворов-расплавов при обычном и повышенных давлениях, а также термообработка стеклообразных боратов ниже  $T_{\text{пл}}$ . В последнем случае процесс по своему цепному характеру (период индукции, саморазгон) напоминает БП, причем физические свойства (плотность, твердость) кристаллов, полученных из аморфных порошков и стеклообразных систем, одинаковы [77].

Основные принципы построения структур [26] с учетом положений химии ВМС изложены ниже.

1. Простейшими группами в структурах являются  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$ .

2. Мономерные и димерные анионы построены только из  $\text{BO}_3$  либо только из  $\text{BO}_4$ .

3. Простейшие группы (субъединицы) могут выступать в качестве СПЗ макроанионов, формирование которых осуществляется обычно за счет обобществления вершин треугольников  $\text{BO}_3$  и тетраэдров  $\text{BO}_4$  по-

средством *p*-мостиков  $\begin{array}{c} >\text{B}-\text{O}-\text{B}< \\ | & | \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} >\text{B}-\text{O}-\text{B}- \\ | \end{array}$  или  $\begin{array}{c} & & & | \\ & & & | \\ -\text{B}-\text{O}-\text{B}- & & & | \\ | & | & | & | \end{array}$ <sup>5</sup>.

4. В структурах безводных боратов могут существовать олигоанионы с  $n \geq 3$ , однако последние более распространены в качестве СПЗ макроанионов со структурой, специфичной для безводных боратов.

5. Уменьшение  $M_x\text{O}_y/\text{B}_2\text{O}_3$  (т. е. возрастание модуля  $m$ ) и увеличение размера катионов металла (в меньшей мере) ведет к повышению степени полимеризации и плотности поперечной сшивки макроанионов (а при  $M_x\text{O}_y/\text{B}_2\text{O}_3 \leq 1$  и соотношения  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$ ), тогда как возрастание заряда катионов  $M^{+}$  вызывает обратную тенденцию.

6. Обычно каждый атом О связан с двумя атомами В (для таких соединений состава  $nM_x\text{O}_y \cdot m\text{B}_2\text{O}_3$  при  $m > 1$  справедливо соотношение  $\text{BO}_3/\text{BO}_4 = m - 1$ ), однако встречаются<sup>6</sup> концевые (немостиковые) ионы

<sup>4</sup> Явления, аналогичные эффекту БП, не являются уникальной особенностью боратов. Они имеют место и при термических превращениях алюмосиликатов, например каолинита (который состоит из чередующихся полисилоксановых и полиалюмоксановых филлоанионов [4] и является компонентом природных глин) в муллит и диоксид кремния [110]. Последние являются составными ингредиентами керамических материалов, имеющих сложную полимерно-коллоидную и композиционную природу [6, 111].

<sup>5</sup> Известен пример полимеризации тетраэдров  $\text{BO}_4$  через мостики  $\begin{array}{c} & \text{O} \\ & | \\ >\text{B} & \text{O} & \text{B}< \end{array}$  — см. (ХCIX) в табл. 4 и соответствующее примечание к табл. 4.

<sup>6</sup> См. рис. 9—12.

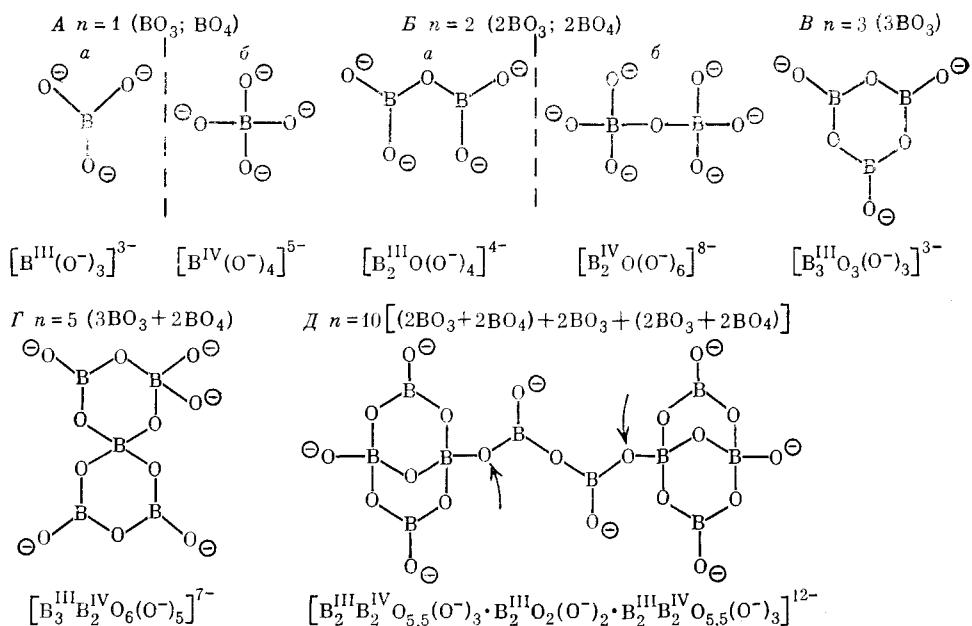


Рис. 8. Моно-, ди- и олигоанионы безводных кристаллических боратов в полностью ионизованной (катионированной) форме

кислорода и проходные (мостиковые) атомы кислорода с гибридной координацией по бору, равной 3 и даже 4.

7. Филло- и тектоанионы безводных боратов  $M^{1+}$  и  $M^{2+}$  склонны к двойникованию, нередко с образованием взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС).

На рис. 8 приведены известные виды моно-, ди- и олигоанионов в полностью ионизированной (катионированной) форме.

Как и в гл. II для гидратированных боратов, конкретные примеры подобных боратов здесь не рассматриваются. Отметим лишь, что не упомянутый в монографии [26] пентаборат (рис. 8, Г) обнаружен в структуре  $Bi_3O[B_5O_{11}] = 3 Bi_2O_3 \cdot 5 B_2O_3$  [112], а олигомер (рис. 8, Д) найден в структуре  $Pb_6[B_{10}O_{21}] = 6 PbO \cdot 5 B_2O_3$  [113]. Последний не является собственно декаборатом и представляет собой модифицированный (комбинированный) олигоанион (2 тетрабората, привитые друг к другу через 2 треугольника  $BO_3$ ).

На рис. 9 приведены примеры «обычных» СПЗ в макроанионах безводных кристаллических боратов, а в табл. 3 — соответствующие конкретные соединения.

На рис. 10 представлены модифицированные (комбинированные) СПЗ, а в табл. 4 — соответствующие бораты.

Фрагменты макроанионов некоторых боратов из табл. 3 и 4 изображены на рис. 11 и 12. На рис. 13 демонстрируется образование ВПС.

С точки зрения химии ВМС очевидно, что если отдельные группы  $BO_3$  (либо  $BO_4$ ) соединены преимущественно ковалентными связями с другими элементоксановыми группами ( $SiO_4$ ,  $PO_4$ ,  $AlO_4$  и др.), образуя соответствующие макроанионы со связями  $B—O—Э$  (например, в цепных полианионах алюмоборатов кальция [175] или стронция [176]), то они уже не являются изолированными [26], а в новом качестве субъединиц входят в соответствующие СПЗ неорганических полиборэлементоксанов, здесь не рассматриваемых. И наоборот, соединения типа  $La_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2 MoO_3$  и  $La_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2 WO_3$  (XXXVII) и (XXXVIII) в табл. 3, в структуре которых дискретные тетраэдры  $MoO_4$  и  $WO_4$  не контактируют не только друг с другом, но и с цепным полибороксановым полианионом, с точки зрения химии ВМС не являются сополимерами (неорганическими полиборэлементоксантами), т. е. боромолибдатами и бороволь-

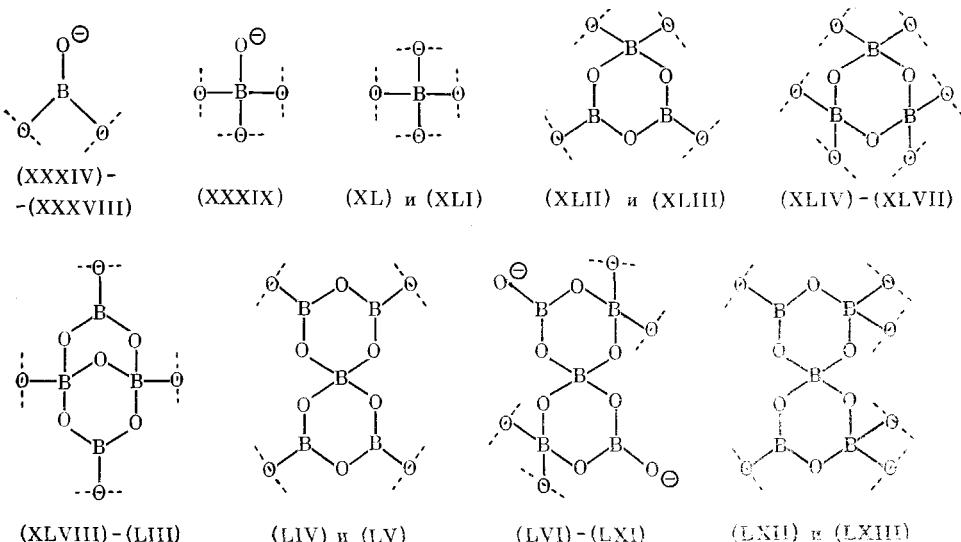


Рис. 9. Примеры «обычных» СПЗ в макроанионах безводных кристаллических боратов (цифровые обозначения соответствуют принятым в табл. 3 для конкретных соединений)

фраматами [26], так как полианионы содержат лишь связи  $B—O—B$ . Указанные соединения скорее можно рассматривать как смеси полибората с мономолибдатом или вольфраматом, подобно тому как соединения (XII) и (XIII) в табл. 1 являются смесью филлоборатов с моноборатом.

Из приведенных данных видно, что макроанионы безводных кристаллических боратов более сложны и многообразны, чем гидратированные макроанионы (см. также гл. IV). Среди них чаще встречаются модифицированные СПЗ, отличающиеся большим разнообразием. Сами макроанионы имеют трехмерную, реже дву- и одномерную структуры. При этом сетчатые макроанионы склонны к образованию ВПС. Все это препятствует стереорегулярной упаковке макроанионов, значительно затрудняет получение полимерных монокристаллов безводных боратов. Для этого требуется соблюдать ряд специальных условий, включая длительные изотермические выдержки, введение затравок и т. п. [26]. При обычном охлаждении расплавов полимерных боратов они легко переходят в стеклообразное состояние.

## 2. Стеклообразные оксбораты

В стеклообразном состоянии получены многие бораты, в их числе бораты всех элементов групп Ia и IIa, цинка и кадмия (группа IIb), таллия (IIIa), лантана (IIIb), свинца (IVa), висмута (Va) [7], а также теллура (VIa) [177] и других элементов, не считая двойных и более сложных боратов. В отличие от кристаллических, стеклообразные бораты представляют собой неравновесные системы, т. е. в любом конкретном боратном стекле фиксируется одна из многих структур, характерных для расплавов того же состава.

Табл. 5 позволяет сопоставить границы областей стеклообразования в некоторых боратных системах [177, 178] с данными о существующих в этих областях кристаллических соединениях [179]. Нетрудно заметить, что все соединения с известной структурой представлены здесь полимерами из табл. 3 и 4. Это позволяет предполагать, что и еще не расшифрованные структуры также будут обладать полимерным (или по меньшей мере олигомерным с  $n \geq 5$ ) строением.

Области стеклообразования обычно ограничиваются составами, окружающими оптически однородные стекла (эти границы зависят от условий эксперимента — объема расплава, скорости его охлаждения). Поли-

Таблица 3

Примеры полимерных безводных кристаллических боратов с «обычными» СПЗ (см. также рис. 9 и 11)

СПЗ <sup>a</sup> макроанионов	Исходный мономер или форолигомер	Вид и формула макроаниона	Примеры конкретных соединений	Ссылки	Обозначение
Моноборатное	BO <sub>3</sub>	Цепной [B <sup>III</sup> O(O <sup>-</sup> )] <sub>n</sub> <sup>-</sup>	Li[BO <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> = $\alpha$ -Li <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ca[(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> =CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -I Eu[(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> =EuO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[114] [115] [116]	(XXXIV) (XXXV) (XXXVI)
		Слоистый <sup>б</sup> [B <sup>IV</sup> O <sub>1,5</sub> (O <sup>-</sup> )] <sub>nn</sub> <sup>2nn-</sup>	La <sub>2</sub> [(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ·[MoO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> =La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2MoO <sub>3</sub> La <sub>2</sub> [(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ·[WO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> =La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2WO <sub>3</sub>	[117] [117]	(XXXVII) (XXXVIII)
	BO <sub>4</sub>	Сетчатый [B <sup>IV</sup> O <sub>2</sub> ] <sub>nnn</sub> <sup>nnn-</sup>	NdAl <sub>0,5</sub> O <sub>0,5</sub> [(BO <sub>2,5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>nn</sub> =Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Li[BO <sub>2</sub> ] <sub>nnn</sub> = $\gamma$ -Li <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zn <sub>4</sub> O[(BO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sub>nnn</sub> =4ZnO·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>в</sup>	[118] [119] [120]	(XXXIX) (XL) (XLI)
Триборатное	2BO <sub>3</sub> <sup>0</sup> +1BO <sub>4</sub>	Сетчатый [B <sub>2</sub> <sup>III</sup> B <sup>IV</sup> O <sub>5</sub> ] <sub>nnn</sub> <sup>nnn-</sup>	Cs[B <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>nnn</sub> =Cs <sub>2</sub> O·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Li[B <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>nnn</sub> =Li <sub>2</sub> O·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[121] [122]	(XLII) (XLIII)
	3BO <sub>4</sub>	Сетчатый <sup>г</sup> [B <sub>3</sub> <sup>IV</sup> O <sub>6</sub> ] <sub>nnn</sub> <sup>3nnn-</sup>	Ca <sub>2</sub> [(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>nnn</sub> =CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -IV Sr <sub>3</sub> [(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>nnn</sub> =SrO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -IV Cu <sub>3</sub> [(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>nnn</sub> =CuO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd <sub>3</sub> [(B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>nnn</sub> =PdO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[123] [124] [125] [126]	(XLIV) (XLV) (XLVI) (XLVII)
Тетраборатное <sup>д</sup>	2BO <sub>3</sub> +2BO <sub>4</sub>	Сетчатый (две ВПС) <sup>е</sup> {[B <sub>2</sub> <sup>III</sup> B <sub>2</sub> <sup>IV</sup> O <sub>7</sub> ] <sub>nnn</sub> <sup>2nnn-</sup> } <sub>2</sub>	Li <sub>4</sub> {[B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =Li <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> {[B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =MgO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> {[B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =MnO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub> {[B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =ZnO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cd <sub>2</sub> {[B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =CdO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> {[B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =FeO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[127] [128] [129] [130] [131] [132]	(XLVIII) (XLIX) (L) (LI) (LII) (LIII)

Таблица 3 (окончание)

СПЗ <sup>a</sup> макроанионов	Исходный мономер или форолигомер	Вид и формула макроаниона	Примеры конкретных соединений	Ссылки	Обозначение
Пентаборатное	$4\text{BO}_3 + 1\text{BO}_4$	Сетчатый (две ВПС) <sup>ж</sup> $\{[\text{B}_4^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_8]_{nnn}^{nnn-}\}_2$	$\text{K}_2\{[\text{B}_5\text{O}_8]_{nnn}\}_2 = \alpha\text{-K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$ $\text{K}_2\{[\text{B}_5\text{O}_8]_{nnn}\}_2 = \beta\text{-K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$	[133] [134]	(LIV) (LV)
	$2\text{BO}_3 + 3\text{BO}_4$	Слоистый $[\text{B}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{IV}}\text{O}_8(\text{O}^-)_2]_{nn}^{5nn-}$	$\text{LaCo}[\text{B}_5\text{O}_{10}]_{nn} = \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CoO} \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$ $\text{NdCo}[\text{B}_5\text{O}_{10}]_{nn} = \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CoO} \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$ $\text{SmCo}[\text{B}_5\text{O}_{10}]_{nn} = \text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CoO} \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$ $\text{HoCo}[\text{B}_5\text{O}_{10}]_{nn} = \text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CoO} \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$ $\text{YCo}[\text{B}_5\text{O}_{10}]_{nn} = \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CoO} \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$ $\text{LaMg}[\text{B}_5\text{O}_{10}]_{nn} = \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$	[135] [136] [137] [138] [139] [140]	(LVI) (LVII) (LVIII) (LIX) (LX) (LXI)
		Сетчатый $[\text{B}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{IV}}\text{O}_9]_{nnn}^{3nnn-}$	$\text{Eu}_2[\text{B}_5\text{O}_9]_{nnn} \cdot \text{Cl} = 3\text{EuO} \cdot \text{EuCl}_2 \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$ $\text{Eu}_2[\text{B}_5\text{O}_9]_{nnn} \cdot \text{Br} = 3\text{EuO} \cdot \text{EuBr}_2 \cdot 5\text{B}_5\text{O}_3$	[141] [141]	(LXII) (LXIII)

<sup>a</sup> СПЗ макроанионов [27] может не совпадать со стереоповторяющимися звеньями [21], например у (XXXIV) — (XXXVIII) стереоповторяющимися является звено из двух треугольников  $\text{BO}_3$ .

<sup>б</sup> При соединении тетраэдров в цепи стереоповторяющимися звеном являются  $2\text{BO}_4$ , при соединении цепей в слой образуются циклы из  $6\text{BO}_4$ , при чередовании слоев концевые связи  $\text{B}-\text{O}-$  в слоях попеременно направлены то в одну, то в другую сторону слоя, так что в целом образуется структура, подобная слюдам [4].

<sup>в</sup> Тетраэдры тектоантиона этого бората связаны так, что образуют «китайский фонарик» с шестью «окнами» — циклами из  $4\text{BO}_4$  и восемью «окнами» — циклами из  $6\text{BO}_4$ .

<sup>г</sup> Имея одинаковые СПЗ, бораты (XLIV) и (XLV) отличаются от (XLVI) и (XLVII) способами соединения СПЗ в пространстве.

<sup>д</sup> «Кернитоподобные» СПЗ, как и в гл. II, отнесены к модифицированным — см. (LXX) и (LXXI) в табл. 4.

<sup>е</sup> Имея одинаковые СПЗ, борат (XLVIII) отличается от (XLIX) — (LIII) стереоповторяющимися звеньями.

<sup>ж</sup> Бораты (LIV) и (LV) различаются расположением СПЗ относительно двойных поворотных осей (в одном случае оси проходят вблизи концов пентаборатных групп, в другом — практически через их центры).

Таблица 4

Примеры полимерных безводных кристаллических боратов с модифицированными (комбинированными) СПЗ (см. также рис. 10 и 12)

Прививаемые группировки (субъзвенья СПЗ)	Вид и формула макротриона	Примеры конкретных соединений (для природных боратов приведены также тривиальные названия)	Ссылки	Обозначение
$1\text{BO}_3 + 1\text{BO}_4 + 1\text{BO}_3$	Циклоцепной <sup>a</sup> $[\text{B}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}^-) \cdot \text{B}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot \text{B}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}^-)]_n^{3n-}$  Слоистый <sup>b</sup> $[\text{B}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}^-) \cdot \text{B}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot \text{B}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}^-)]_{nn}^{3nn-}$	$\text{La}[\text{B}_3\text{O}_6]_n = \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Nd}[\text{B}_3\text{O}_6]_n = \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Sm}[\text{B}_3\text{O}_6]_n = \text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Gd}[\text{B}_3\text{O}_6]_n = \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Bi}[\text{B}_3\text{O}_6]_{nn} = \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[142] [143] [144] [144] [145]	(LXIV) (LXV) (LXVI) (LXVII) (LXVIII)
$1\text{BO}_4 + 1\text{BO}_4 + 1\text{BO}_4$	Слоистый <sup>b</sup> $[\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot \text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{1,5}(\text{O}^-) \cdot \text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{1,5}(\text{O}^-)]_{nn}^{5nn-}$	Иохачидолит $\text{CaAl}[\text{B}_3\text{O}_7]_{nn} = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[146]	(LXIX)
$(1\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4) + 1\text{BO}_3^{\text{r}}$	Циклоцепной $[\text{B}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{O}^-) \cdot \text{B}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}^-)]_n^{4n-}$	Кальциборит $\text{Ca}_2[\text{B}_4\text{O}_8]_n = \text{CaO} \cdot \text{B}_3\text{O}_8 - \text{II}$ $\text{Ag}_4[\text{B}_4\text{O}_8]_n = \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	[147] [148]	(LXX) (LXXI)
$3\text{BO}_4 + 1\text{BO}_4 + 1\text{BO}_3 + 1\text{BO}_3$	Сетчатый $[\text{B}_3^{\text{IV}}\text{O}_6 \cdot \text{B}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot \text{B}^{\text{III}}\text{O}_{1,5} \cdot \text{B}^{\text{III}}\text{O}_{0,5}(\text{O}^-)]_{nnn}^{6nnn-}$	$\text{Ca}_3[\text{B}_6\text{O}_{12}]_{nnn} = \text{CaO} \cdot \text{B}_3\text{O}_3 - \text{III}$ $\text{Sr}_3[\text{B}_6\text{O}_{12}]_{nnn} = \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{III}$	[149] [124]	(LXXII) (LXXIII)
$3\text{BO}_3 + (2\text{BO}_3 + 1\text{BO}_4) + 3\text{BO}_3$	Сетчатый (две ВПС) $\{[\text{B}_3^{\text{III}}\text{O}_{4,5} \cdot \text{B}_2^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_5 \cdot \text{B}_3^{\text{III}}\text{O}_{4,5}]_{nnn}^{4nnn-}\}_2$	$\text{Cs}_2\{[\text{B}_9\text{O}_{14}]_{nnn}\}_2 = \beta\text{-Cs}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$	[150]	(LXXIV)
$(2\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4) + (1\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4) + 1\text{BO}_3$	Сетчатый $[\text{B}_2^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_7 \cdot \text{B}_2^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_{5,5} \cdot \text{B}_3^{\text{III}}\text{O}_{1,5}]_{nnn}^{4nnn-}$	$\text{K}_4[\text{B}_8\text{O}_{14}]_{nnn} = \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[151]	(LXXV)

(2BO <sub>3</sub> +2BO <sub>4</sub> )+1BO <sub>4</sub>	Certharbitin [B <sub>III</sub> B <sub>IV</sub> O <sub>8</sub> ·B <sub>IV</sub> O <sub>9</sub> ] <sub>4nnn-</sub>	Ca <sub>2</sub> [B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>nnn</sub> =CaO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -II	[152]	(LXXXVI)
(2BO <sub>3</sub> +3BO <sub>4</sub> )+1BO <sub>4</sub>	Certharbitin [B <sub>III</sub> B <sub>IV</sub> O <sub>8</sub> ·B <sub>IV</sub> O <sub>9</sub> ] <sub>4nnn-</sub>	Ca <sub>2</sub> [B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>nnn</sub> =2CaO·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[153]	(LXXXVII)
(4BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )+(2BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )	Certharbitin (AB <sub>2</sub> BTIC) <sup>2</sup>	Na <sub>4</sub> {[B <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =a-Na <sub>2</sub> O·4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[154]	(LXXXVIII)
(4BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )+(2BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )	Certharbitin (2 CTIC) <sup>2</sup>	Na <sub>6</sub> {[B <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =F-Na <sub>2</sub> O·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[155]	(LXXXIX)
(4BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )+(2BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )	Certharbitin [B <sub>III</sub> B <sub>IV</sub> O <sub>8</sub> ·B <sub>IV</sub> O <sub>9</sub> ] <sub>3nnn-</sub>	Na <sub>6</sub> {[B <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =BaO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[156]	(LXXX)
(3BO <sub>3</sub> +2BO <sub>4</sub> )+(1BO <sub>3</sub> +2BO <sub>4</sub> )	Certharbitin [B <sub>III</sub> B <sub>IV</sub> O <sub>8</sub> ·B <sub>IV</sub> O <sub>9</sub> ] <sub>4nnn-</sub>	Ba <sub>2</sub> [B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>nnn</sub> =BaO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[157]	(LXXXI)
(3BO <sub>3</sub> +2BO <sub>4</sub> )+(2BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )	Certharbitin [B <sub>III</sub> B <sub>IV</sub> O <sub>8</sub> ·B <sub>IV</sub> O <sub>9</sub> ] <sub>4nnn-</sub>	Na <sub>4</sub> [B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>nnn</sub> =a-Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[158]	(LXXXII)
(4BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )+(2BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )	Certharbitin (AB <sub>2</sub> BTIC) <sup>2</sup>	Na <sub>6</sub> {[B <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =BaO·4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[159]	(LXXXIII)
(4BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )+(2BO <sub>3</sub> +2BO <sub>4</sub> )	Certharbitin (2 CTIC) <sup>2</sup>	Na <sub>6</sub> {[B <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ] <sub>nnn</sub> } <sub>2</sub> =F-Na <sub>2</sub> O·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[160]	(LXXXIV)
1BO <sub>4</sub> +2·(4BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )+1BO <sub>3</sub> + +(2BO <sub>3</sub> +1BO <sub>4</sub> )	Certharbitin [B <sub>IV</sub> O <sub>8</sub> ·2(B <sub>III</sub> B <sub>IV</sub> O <sub>8</sub> ·B <sub>III</sub> O <sub>11</sub> )] <sub>nnn-</sub>	K <sub>2</sub> [B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>nnn</sub> =5K <sub>2</sub> O·19B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[161]	(LXXXV)
(3BO <sub>3</sub> +3BO <sub>4</sub> )+1BO <sub>4</sub>	Certharbitin [B <sub>III</sub> B <sub>IV</sub> O <sub>8</sub> ·B <sub>IV</sub> O <sub>9</sub> ] <sub>4nnn-</sub>	Li <sub>4</sub> Cl[B <sub>7</sub> O <sub>12</sub> ] <sub>nnn</sub> =4Li <sub>2</sub> O·2LiCl·7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[162]	(LXXXVI)
(3BO <sub>3</sub> +3BO <sub>4</sub> )+1BO <sub>4</sub>	Certharbitin [B <sub>III</sub> B <sub>IV</sub> O <sub>8</sub> ·B <sub>IV</sub> O <sub>9</sub> ] <sub>4nnn-</sub>	Li <sub>5</sub> Cl[B <sub>7</sub> O <sub>12</sub> ] <sub>nnn</sub> =4Li <sub>2</sub> O·2LiCl·7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[163]	(LXXXVII)

Таблица 4 (окончание)

372

Прививаемые группировки (субзвенья СПЗ)	Вид и формула макроаниона	Примеры конкретных соединений (для природных боратов приведены также тривиальные названия)	Ссылки	Обозначение
$6\text{BO}_4 + 4\text{BO}_3$	Сетчатый $[\text{B}_6^{\text{IV}}\text{O}_{11,5} \cdot \text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_{1,5}]_{nnn}^{5nnn-}$	$\alpha$ -борацит $\text{Mg}_3\text{Cl}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn} = \alpha\text{-}5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Cl}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn} = 5(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mg})\text{Cl}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Ni}_3\text{Br}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn} = 5\text{NiO} \cdot \text{NiBr}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$	[164] [164] [165]	(LXXXVIII) (LXXXIX) (XC)
$7\text{BO}_4$	Сетчатый $[\text{B}_7^{\text{IV}}\text{O}_{13}]_{nnn}^{5nnn-}$	$\beta$ -борацит $\text{Mg}_3\text{Cl}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn} = \beta\text{-}5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Mg}_3\text{Br}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn} = 5\text{MgO} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Co}_3\text{I}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn} = 5\text{CoO} \cdot \text{CoI}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Cu}_3\text{Br}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn} = 5\text{CuO} \cdot \text{CuBr}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Cd}_3\text{S}_{0,5}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn} = 5\text{CdO} \cdot \text{CdS} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$	[166] [167] [168] [168] [169]	(XCI) (XCII) (XCIII) (XCIV) (XCV)
$6\text{BO}_4 + 2\text{BO}_3$	Сетчатый $[\text{B}_6^{\text{IV}}\text{O}_{10,5} \cdot \text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_{2,5}]_{nnn}^{4nnn-}$	$\text{Eu}_2[\text{B}_8\text{O}_{14}]_{nnn} = \text{EuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Sr}_2[\text{B}_8\text{O}_{14}]_{nnn} = \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Pb}_2[\text{B}_8\text{O}_{14}]_{nnn} = \text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[170] [171] [171]	(XCVI) (XCVII) (XCVIII)
$6\text{BO}_4 + 2\text{BO}_3$	Слоистый <sup>а</sup> $[\text{B}_6^{\text{IV}}\text{O}_{12} \cdot 2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_{1,5}]_{nn}^{6nn-}$	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{MnB}_{4,67}\text{O}_{11} = 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{ZnO} \cdot 3\text{MnO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3^k$	[172]	(XCIX)

<sup>а</sup> При соединении двух СПЗ в цепи формируется модифицированный тетраборатный цикл — см. рис. I2, (LXIV) — (LXVII).

<sup>б</sup> При соединении СПЗ в слое образуются «окна» — циклы из  $(4\text{BO}_4 + 4\text{BO}_3)$ .

<sup>в</sup> При соединении СПЗ в слое образуются 2 вида «окон» — циклы из  $4\text{BO}_4$  и из  $6\text{BO}_4$ .

<sup>г</sup> «Кернитоподобное» СПЗ — см. также (XXIII) и (XXIV) в табл. 2.

<sup>д</sup> Как видно из рис. 10, (LXVIII) отличается от (LXXIX) и (LXXX) различными вариантами присоединения триборатного субзвена к пентаборатному в составе СПЗ.

<sup>е</sup> Два слоя сшиты между собой кислородными мостиками (между пентаборатными субзвеньями СПЗ и тетраэдрами  $\text{BO}_4$ ).

<sup>ж</sup> Таким образом, метастабильная низкотемпературная  $\beta$ -форма, имея одинаковый брутто-состав с  $\alpha$ -формой, претерпевает изменения как в пространственном построении макроанионов, так и в структуре субзвеньев СПЗ.

<sup>з</sup> Борат (LXXXVII) имеет строение, переходное от (LXXXVI) к (LXXXVIII). Если у (LXXXVI) место 13-го атома кислорода (в центре кольца) вакантно, а у (LXXXVIII) заполнено полностью, то у (LXXXVII) оно заполнено частично.

<sup>и</sup> Если последующее уточнение подтвердит расшифровку [172], то придется признать возможной полимеризацию анионов за счет мостиков не только  $\text{B}—\text{O}—\text{B}$ , но и  $\text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{B}$ . В этой связи следует отметить, что первоначальная расшифровка структуры бората (XCVII) также допускала такую возможность [173], но позднее она была признана некорректной [171, 26]. Однако принципиального запрета на возможность такой полимеризации не существует (см. также гл. IV). Например, химия силикатов известна так называемая «волокнистая»  $W$ -форма диоксида кремния, полимеризующая из газовой фазы, которая имеет цепное строение [174]  $\text{Si} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si}$ , т. е. тетраэдры  $\text{SiO}_4$  в данном случае также соединены через ребра. Такой продукт, однако, неустойчив и при изотермических выдержках постепенно трансформируется в обычные трехмерные разновидности диоксида кремния (вначале, при 473–1073 К в тридимит, а при более высоких температурах в кристобалит), у которых тетраэдры в сетке соединены хотя и в разные СПЗ, но уже привычным образом — через вершины (мостики  $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$ ).

<sup>к</sup> Бор находится не только в составе чисто боратного макроаниона, часть его в виде треугольников  $\text{BO}_3$  участвует совместно с тетраэдрами  $\text{ZnO}_4$  в построении «катионной» части структуры [172].

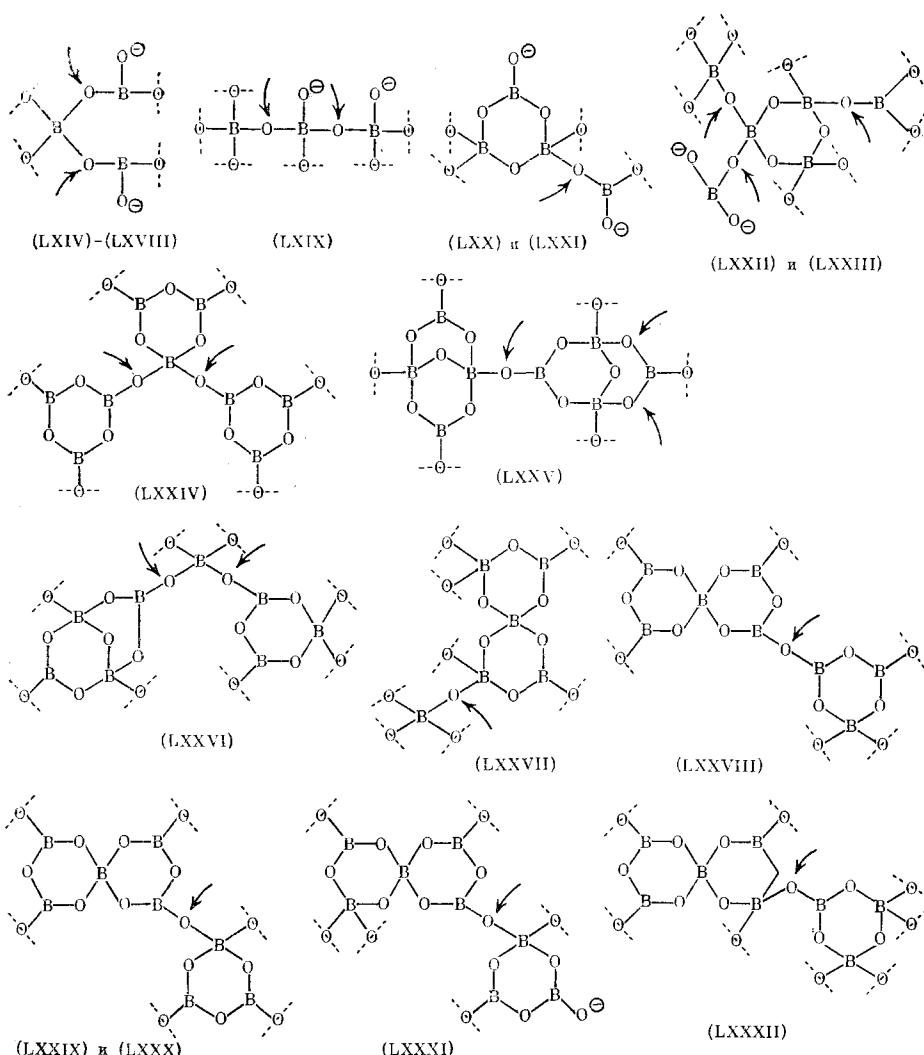


Рис. 10 (начало)

мерные бораты могут образовать и оптически неоднородные стекла. В одном случае это ликвидирующие стекла [181, 182], появление которых является следствием несмешиваемости с обращением фаз, характерным для коллоидных полимерных систем [183]. В другом — частично кристаллизующиеся стекла, образование которых может быть обусловлено кристаллизацией цепных полианионов с простой конфигурацией или формированием жестких сеток типа борацитов. В последнем случае понижается доля гибких связей B—O—B по мере перехода проходных атомов O в состояние от  $sp$ -к  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации с атомами B (мостики  $—O—$  сменяются  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{B} \end{array}$  и даже  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ ), т. е. обедняется конфигураци-

онно-конформационная статистика полимеров. Наиболее легко, даже при интенсивнейших режимах охлаждения расплавов, кристаллизуется низкоанионная фракция, особенно мономерные бораты. Другими словами, склонность того или иного вещества к стеклообразованию определяется не только и не столько кинетическими, сколько структурными факторами [184]. Среди них ведущая роль принадлежит наличию в структуре атомов или групп атомов, соединенных между собой направленными связями [184]<sup>7</sup>, причем подобные структуры должны обладать

<sup>7</sup> Последнее совпадает с одним из критериев полимерного строения вещества [1, 185].

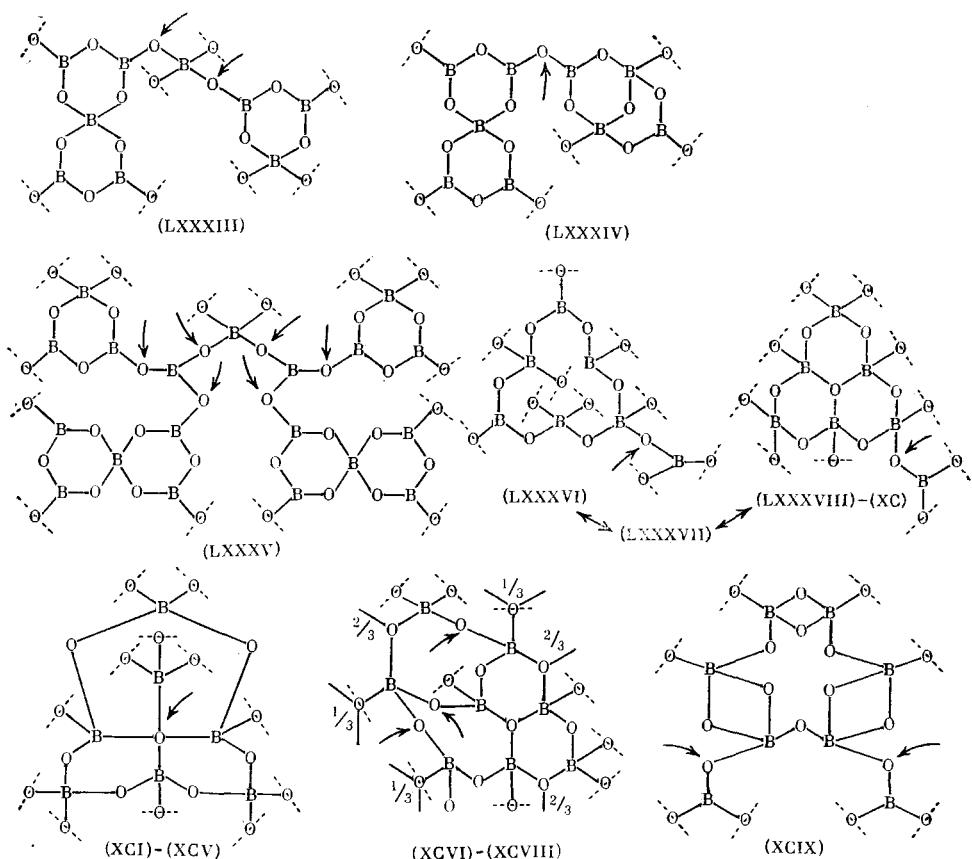
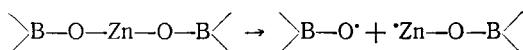


Рис. 10. Примеры модифицированных (комбинированных) СПЗ в макроанионах безводных кристаллических боратов из табл. 4 (система обозначений аналогична принятой на рис. 2 и 9); для СПЗ макроанионов (ХСVI)–(ХСVIII) цифры, стоящие у  $sp^2$ -гибридизированных по бору проходных атомов кислорода, означают, как доля последних обеспечивается соседними СПЗ

достаточно выраженной гибкостью, обеспечивающей определенный набор конформаций и конфигураций (см. гл. IV).

Тот факт, что в системах оксид бора – оксид цинка (кадмия, свинца, висмута) стекла образуются при содержании  $B_2O_3 < 50$  мол. %, наводит на мысль о вхождении указанных элементов в макроанионную сетку стекла с образованием связей  $B-O-\mathcal{E}$  [7]. В частности, для системы  $PbO - B_2O_3$  это подтверждается данными ЯМР [7], а для системы  $ZnO - B_2O_3$  – результатами изучения механодеструкции соответствующих стекол методом ЭПР [186]. В последнем случае механодеструкция макроанионов протекает именно по связям  $B-O-Zn$ , которые оказываются более слабыми<sup>8</sup>, нежели связи  $B-O-B$  [186]:



Рассмотрение подобных сополимеров, как уже отмечалось, выходит за рамки настоящего обзора. Результаты [186] привлекают внимание прежде всего самим фактом регистрации радикалов при механическом разрушении боратных стекол, так как в низкомолекулярных соединениях разрыв химических связей с образованием радикалов при таком воздействии не происходит [84], т. е. явление механодеструкции характерно лишь для полимеров [84]. Наряду с полимераналогичными превращениями, обменным взаимодействием макромолекул и т. п., оно является специфическим химическим свойством ВМС. Макромолекулярная приро-

<sup>8</sup> В терминах химии стекла [187] цинк в данном случае выступает в качестве модификатора-интермедиата.

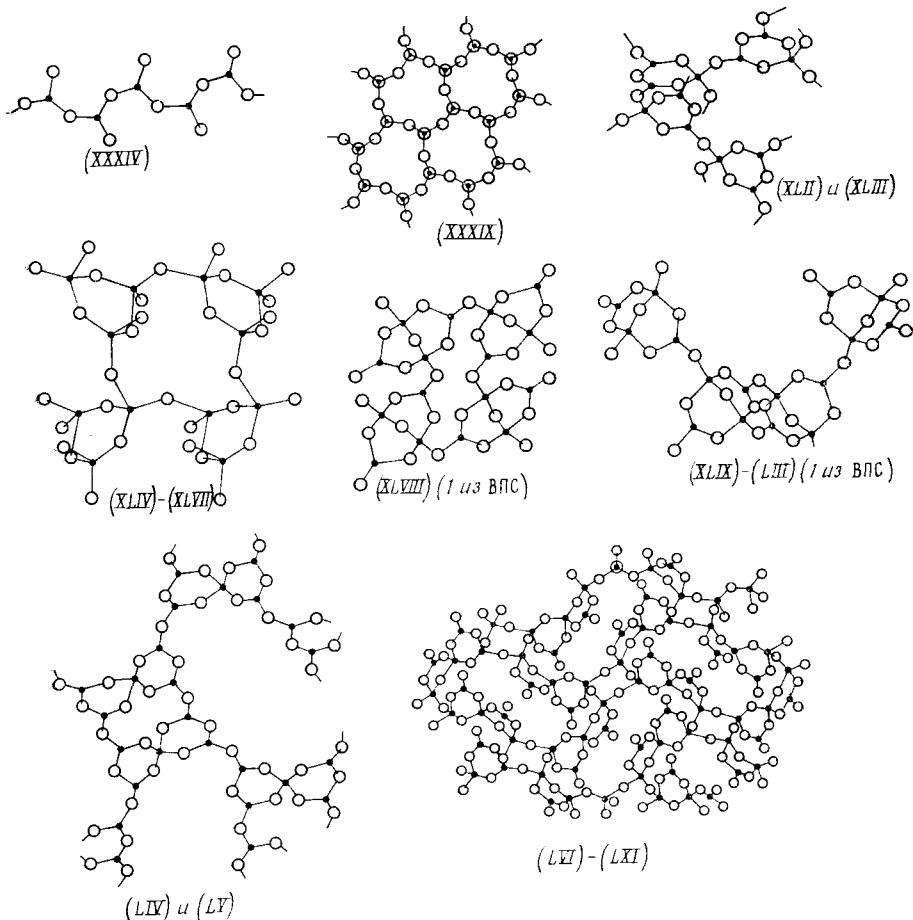


Рис. 11. Фрагменты макроанионов некоторых боратов из табл. 3

да вещества проявляется и в ряде специфических физических свойств. К их числу относятся способность к волокно- и пленкообразованию, kleящие (связующие) свойства, ориентационные эффекты в электрических, магнитных и механических полях (в последнем случае вплоть до кристаллизации при растяжении), способность переходить в высокоэластическое состояние, неньютоновское течение расплавов и растворов, растворение с предварительным набуханием, несмешиваемость в пластическом состоянии, особенности изменения теплоемкости при низкой температуре, наличие спектра времен релаксации и т. п. [188–190]. Ряд подобных свойств проявляют и стеклообразные бораты [1, 7, 184, 191–193]. Одним из новых примеров такого рода может служить эффект ориентации структуры натриевоборатного стекла при стекловании в слабых (0,07 и 0,8 Т) магнитных полях [194]. Подобные эффекты наблюдаются для органических полимеров и диамагнитных жидкких кристаллов, причем при числе элементарных звеньев в молекулах таких веществ порядка  $10^6$ – $10^8$  ориентация достигается уже при магнитной индукции  $B \approx 0,1$  Т [194].

В целом для боратных (и других оксидных) стекол концепция о наличии в структуре некоей ковалентно-увязанной элемент-кислородной «сетки» является в настоящее время практически общепринятой [1, 7, 35, 184, 187, 191–193 и др.]. В данном случае термин «сетка» включает в себя понятие о макроанионных элемент-кислородных цепях либо сегментах этих цепей (в том числе сильно разветвленных), двумерных слоях, а также собственно трехмерных сетках и их фрагментах. Хотя дискуссия о строении стекла еще продолжается [195, 196], применительно к стеклообразным боратам [35] имеется много экспериментальных дан-

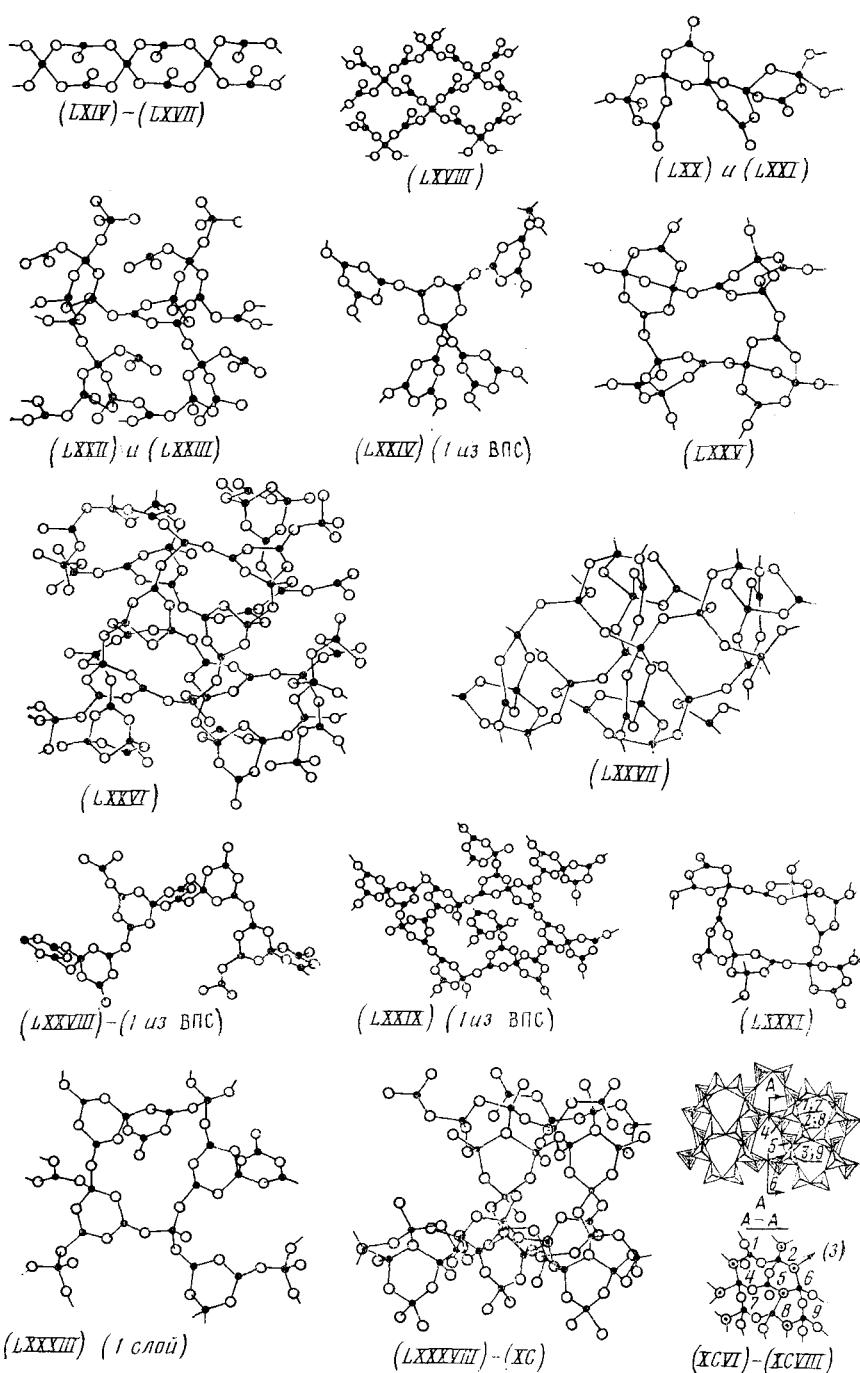


Рис. 12. Фрагменты макроанионов некоторых боратов из табл. 4 (вид  $A-A'$  для клинографической проекции (ХСVI)–(ХСVII) ср. с плоскостным изображением соответствующего СПЗ на рис. 10)

ных о наличии в упомянутой «сетке» СПЗ, аналогичных приведенным на рис. 9, 10, вкупе с соответствующими им кластерами катионов металла. Однако по термодинамическим и кинетическим причинам эти СПЗ для кристаллов и стекол одного состава нередко различны, например СПЗ  $\text{SrO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  в кристаллическом и стеклообразном состояниях неодинаковы [35]. Вместе с тем можно считать установленным наличие в «сетках» боратных стекол СПЗ аналогичных (XXXIV) – (XXXVIII), (XLII) и (XLIII), (XLVIII) – (LIII), (LIV) и (LV) на рис. 9; (LXXVIII) и (LXXXI), а также субзверньев СПЗ (LXXIV) и (LXXV) на рис. 10 [35].

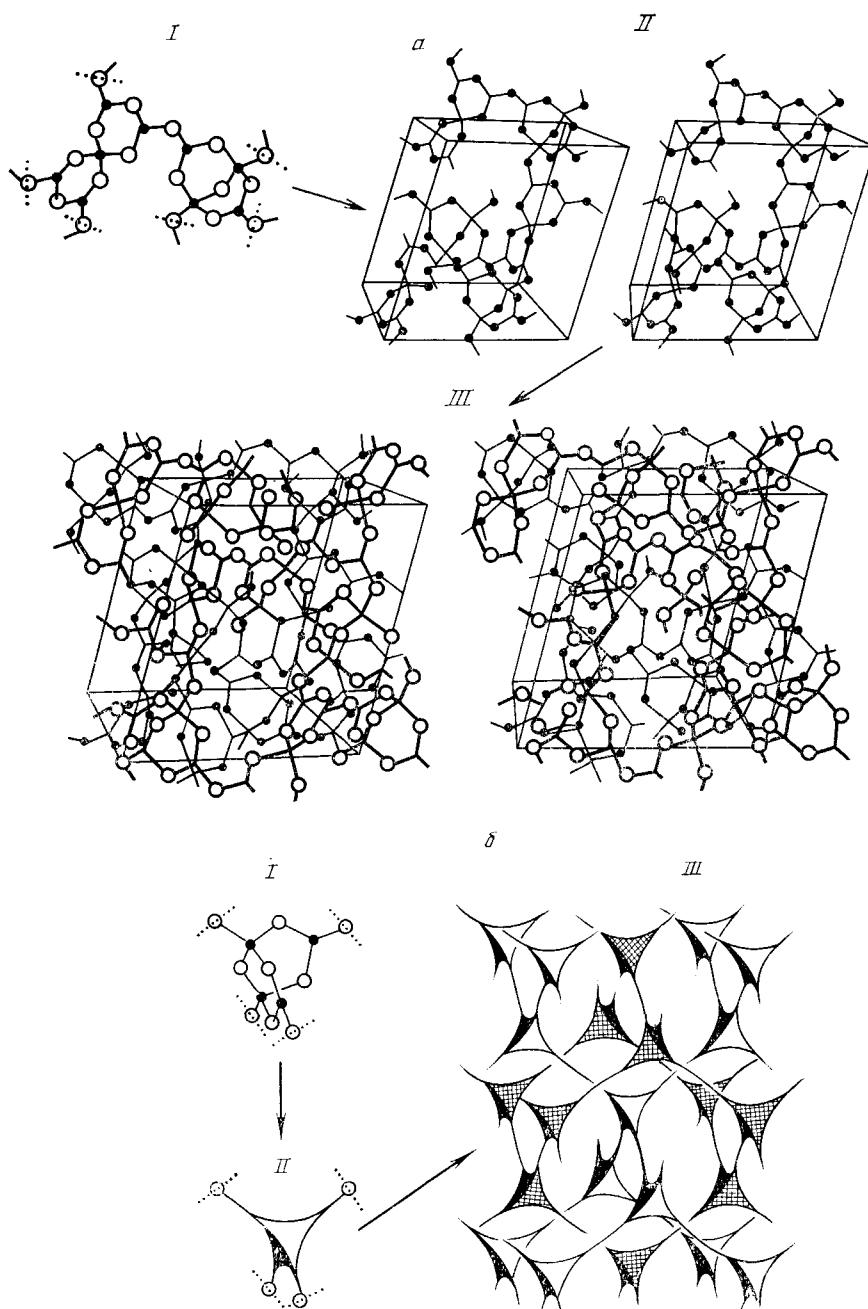


Рис. 13. Примеры образования ВПС из макроанионов безводных боратов: *а* — для бората (LXXXIV) из табл. 4 (использованы стереопары на основе «шариковых» моделей: *I* — СПЗ; *II* — сетка из СПЗ *I*; *III* — ВПС из двух сеток *II*); *б* — для бората (XLIX) из табл. 3 (использована упрощенно-наглядная модель: *I* — СПЗ; *II* — его условное изображение; *III* — ВПС из двух сеток *II*)

Очевидно, что  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$  могут также выступать в качестве самостоятельных СПЗ сетки и ее фрагментов. Представление о ковалентно-увязанной макроанионной сетке стеклообразных боратов будет неполным, если не учитывать возможности ее дальнейшей дифференциации уже на полимерно-коллоидном уровне структурной организации (см. следующий раздел) [181–183].

В отличие от принятой в кристаллохимии боратов [25, 26] стенографической записи  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$  посредством  $\Delta$  и  $T$  (или  $t$ ), в химии стеклообразных боратов [35] принята более глубокая градация в стенографи-

Таблица 5

Сравнительный анализ некоторых стеклообразных и кристаллических безводных боратов (см. также табл. 7)

$M_xO_y$ в системе $M_xO_y$ — $B_2O_3$	Границы области стеклообразования, мол. % $M_xO_y$ [177, 178]		Кристаллические соединения [179], образующиеся при атмосферном давлении <sup>a</sup> в области составов, мол. % $M_xO_y$											
	нижняя	верхняя	50	46,2	40	37,5	33,3	28,6	25	20,8	20	16,7	10	
$Li_2O$	0	50	$\alpha$ -(XXXIV)	—	—	—	(XLVIII)	?	(XLIII)	—	?	—	?	?
$Na_2O$	0 (67) <sup>b</sup>	30 (72) <sup>b</sup>	$\alpha$ -тример [26] $\beta$ -?	—	?	—	$\alpha$ -(LXXXI) $\beta$ , $\gamma$ -?	?	$\alpha$ -(LXXXIV) $\beta$ -(LXXXIII) $\gamma$ -?	—	$\alpha$ -(LXXVIII) $\beta$ -?	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -?	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -?	
$K_2O$	0	37	Тример [26]	—	—	—	(LXXV)	—	?	(LXXXV)	?	$\alpha$ -(LIV) $\beta$ -(LV)	?	
$MgO$	43,0	44,2	?	$\alpha$ -(XXXVIII) $\beta$ -(XCI) <sup>d</sup>	?	—	(XLIX)	—	—	—	—	—	—	—
$CaO$	27,1	41,1	Фаза I (XXXV)	—	(LXXVII)	—	Фаза I-? II-(LXXVI)	—	?	—	—	—	—	—
$SrO$	24,2	43,0	Фаза I-? <sup>e</sup>	—	—	—	(XCVII)	—	?	—	—	—	—	—
$BaO$	17,0	39,8	$\alpha$ -? $\beta$ -Тример [26]	—	—	—	(LXXXII)	?	—	—	(LXXX)	—	—	—

Таблица 5 (продолжение)

$M_xO_y$ в системе $M_xO_y - B_2O_3$	Границы области стеклообразования, мол. % $M_xO_y$ [177, 178]		Кристаллические соединения [179], образующиеся при атмосферном давлении <sup>a</sup> в области составов, мол. % $M_xO_y$										
	нижняя	верхняя	50	46,2	40	37,5	33,3	28,6	25	20,8	20	16,7	10
Tl <sub>2</sub> O	0	44,5	?	—	—	—	$\alpha, \beta, \gamma?$	—	?	—	?	?	—
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,0	28,2	(XXXVII) <sup>ж</sup> (XXXVIII)	—	—	—	—	—	(LXIV)	—	—	—	—
ZnO <sup>з</sup>	44,0	63,6 (79,6)	$\alpha, \beta?$	?	—	—	(LI)	—	?	—	—	—	—
CdO	18,9	55,0 (85,4)	—	(XCV) <sup>и</sup>	?	—	(LII)	—	—	—	—	—	—
PbO <sup>к</sup>	20,0	76,5	?	—	—	—	(XCVIII)	—	—	—	—	—	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,0	65,3 (85,0)	—	—	—	пентамер [112]	—	—	(LXVIII)	—	?	—	—

<sup>a</sup> Макроанионы по табл. 3 и 4, моно- и олигоанионы — ссылки на литературу; «?» — соединение известно, но структура не расшифрована; «прочерк» — сведения об образовании соединений отсутствуют; « $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ », а также «фаза I, II» — соединение существует в различных полиморфных модификациях.

<sup>б</sup> В области стеклообразования имеются также соединения в системе Li<sub>2</sub>O—LiCl—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; см. (LXXXVI) и (LXXXVII) в табл. 4.

<sup>в</sup> Система Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CO<sub>2</sub> (эффект удерживания CO<sub>2</sub> в структуре боратных стекол, содержащих свыше 67 мол. % Na<sub>2</sub>O [180]).

<sup>г</sup> Уместно сравнить со структурой цезиевого бората того же состава — см. (LXXIV) в табл. 4.

<sup>д</sup> Система MgO—MgCl<sub>2</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>е</sup> По некоторым данным изоструктурен CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—I [26].

<sup>ж</sup> Системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MoO<sub>3</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—WO<sub>3</sub>.

<sup>з</sup> Для последних четырех систем в стеклообразном состоянии возможно вхождение Zn, Cd, Pb, Bi в структуру макроанионов, т. е. образование соответствующих сополимеров [7].

<sup>и</sup> Система CdO—CdS—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>к</sup> В области стеклообразования имеется также соединение 6PbO·5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, состоящее из олигоанионов с  $n = 10$  [113] (см. рис. 8, *д*).

Таблица 6

## Система обозначений, принятая в химии стеклообразных боратов [35]

Боратные группировки			Названия группировок	Стенографическая запись <sup>a</sup>
рис. 8	рис. 9	рис. 10		
<i>A, a</i>	—	—	Ортоборатная	<i>b</i> "
<i>B, a</i>	—	—	Пироборатная	<i>b</i> <sub>2</sub>
<i>B</i>	—	—	Метаборатная кольцевого типа	<i>b</i> <sub>3</sub>
—	(XXXIV)—(XXXVIII)	—	Метаборатная цепного типа	<i>b</i> <sub>∞</sub>
—	(XLII) и (XLIII)	субзвено (LXXIV)	Борокольный цикл <sup>b</sup>	<i>a</i> <sub>3</sub>
—	—	субзвено (LXXXI)	Триборатная	<i>a</i> <sub>2</sub> <i>c</i>
—	—	—	Триборатная с одним концевым (немостиковым) ионом кислорода	<i>abc</i>
—	—	субзвено (LXXV)	Ди-триборатная	<i>ac</i> <sub>2</sub>
—	(XLVIII)—(LIII)	—	Диборатная	<i>a</i> <sub>2</sub> <i>c</i> <sub>2</sub>
—	(LIV) и (LV)	—	Пентаборатная	<i>a</i> <sub>4</sub> <i>c</i>
—	—	субзвено (LXXXI) (LXXVII)	Ди-пентаборатная	<i>a</i> <sub>3</sub> <i>c</i> <sub>2</sub>
—	—	—	Тетраборатная	<i>a</i> <sub>6</sub> <i>c</i> <sub>2</sub>

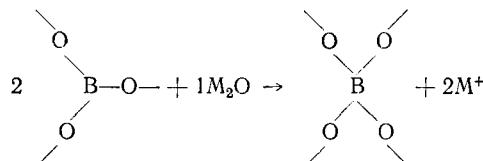
<sup>a</sup> Здесь *a* — треугольник  $\text{BO}_3$  со всеми мостиковыми (проходными) атомами кислорода; *b*, *b*" и *b*<sub>2</sub> — тоже соответственно с одним, двумя и тремя концевыми (немостиковыми) ионами кислорода; *c* — тетраэдр  $\text{BO}_4$  со всеми мостиковыми (проходными) атомами кислорода (как СПЗ у (XL) и (XL1) на рис. 9). Тогда, например, СПЗ (XLII) и (XLIII) на рис. 9 сокращенно обозначают *ac*<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Он же является СПЗ в слоистой сетке стеклообразного  $\text{B}_2\text{O}_3$  [1, 35] (хотя полагают [204], что наилучшее согласие с экспериментальными данными в этом случае дает модель рис. 15, *a*).

ческой записи боратных группировок и терминология, базирующаяся на химическом составе, а не строении (табл. 6). Здесь нетрудно представить  $\text{BO}_3=a$ ,  $\text{BO}_3'=b$ ,  $\text{BO}_3''=b''$ ,  $\text{BO}_3'''=b'''$ ;  $\text{BO}_4=c$  и т. д. Вместе с тем термин «дигоратный» для фактически тетраборатного СПЗ, а «тетраборатный» для модифицированного СПЗ (LXXVIII) на рис. 10 представляется неоправданным. Не вполне удачно и двойное употребление количественных греческих префиксов для обозначения разнозвездных СПЗ с одинаковым *n* («ди-триборат», «ди-пентаборат») — это ассоциируется с удвоением СПЗ. Здесь удобнее было бы привлечь порядковые латинские префиксы, а еще лучше номенклатуру комплексных соединений [29].

Рассматривая стеклообразные бораты, нельзя обойти вопрос о так называемой «боратной аномалии» (БА) — неаддитивных составу изменениях в их свойствах [35, 197]. Экстремумы и перегибы на зависимостях «состав — свойство» локализуются преимущественно в областях составов  $2\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  (28,6 и 16,7 мол. %  $\text{M}_2\text{O}$ ), а для некоторых свойств и при содержании  $\text{M}_2\text{O}$  4–5 мол. % [197]. Среди различных моделей происходящих при этом структурных изменений выделяют [198] модель Тарасова [184, 199], с некоторыми изменениями приведенную на рис. 14 (здесь  $N_4$  — доля  $\text{BO}_4$  по данным ЯМР).

Согласно данной модели, с ростом соотношения  $\text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  вначале паркетные макромолекулы  $(\text{B}_2\text{O}_3)_c$  (рис. 14, *a*) сшиваются в трехмерную сетку (рис. 14, *b*) по реакции [35]



Далее при сохранении достигнутой в области  $x=25$  мол. %  $\text{M}_2\text{O}$  максимальной плотности поперечных сшивок следует накопление в сетке не-проходных  $\text{BO}_4'$ , т. е. концевых групп  $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{B} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{M}^+ \end{array}$  (рис. 14, *c*). После этого одновременно с завершением «накопления»  $\text{BO}_4'$  протекает де-

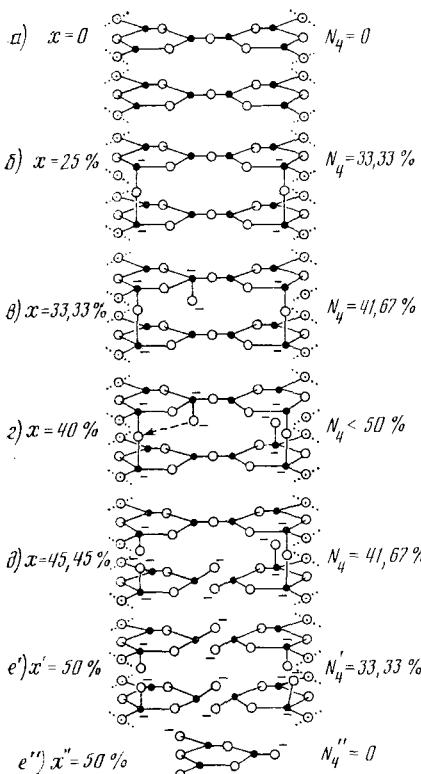


Рис. 14

Рис. 14. Модель Тарасова для реакций сшивки-деструкции сетки боратных стекол при содержании  $M_2O$ ;  $x=0\div 50$  мол. % (по [184, 199])

Рис. 15. Квазикристаллические модели для расплава  $B_2O_3$  [204]: *а* —  $[BO_{1,5}]_{nn}$ ; *б* —  $[B_3O_{4,5}]_{nn}$ ; *в* —  $[B_3O_{4,5}\cdot BO_{1,5}]_{nn} = [B_4O_6]_{nn}$ ; последняя модель дает наилучшее согласие с экспериментальными данными

структуря сшивок между слоями (рис. 14, *г*). Последняя затрагивает затем связи между циклоцепями в слое, включая и обрыв самих циклоцепей (рис. 14, *д*). Наконец, при составе  $M_2O\cdot B_2O_3$  мелкие ионы  $Li^+$  свободно размещаются у концевых О после деструкции полибороксановых слоев на ленты и цепи, причем способность к стеклообразованию сохраняется (рис. 14, *е'*). При этом, как и в случае  $B_2O_3$  [1], СПЗ цепей  $Li_2O\cdot B_2O_3$  в стеклообразном и кристаллическом состояниях не тождественны, так как в первом состоянии  $N_4=33,3\%$ , а во втором  $N_4=0$ . Более крупные ионы  $Na^+$  и  $K^+$  разрушают цепи на сегменты вплоть до образования соответствующих циклических тримеров. Способность к стеклообразованию при этом теряется (рис. 14, *е''*). Модель Тарасова согласуется с данными ЯМР и хорошо объясняет ряд изменений в свойствах стеклообразных боратов [7, 184, 200–202]. Вместе с тем она может быть дополнена с учетом представлений о раскрытии части бороксильных циклов в структуре  $(B_2O_3)_c$  [1, 203], особенно при переходе к расплавам (рис. 15) [204]. Это предопределяет более широкий набор СПЗ сетки и фракций низкоанионных группировок в боратных стеклах [35, 200, 205].

Подобная модель не исчерпывает все разнообразие механизмов изменения дальнего полимерного порядка в боратных стеклах (и связанных с ним эффектов БА). Так, например, взаимопревращения одно-, дву- и трехмерных макроанионов и их СПЗ могут меняться в результате гидролиза (свойства стекол, синтезируемых в вакууме и в атмосфере отличаются [197]). Доля концевых групп  $\text{---}B\text{---OH}$  (ЯМР при этом не регистрирует изменения  $N_4$ ) при содержании  $M_2O$  20 мол. % может составить

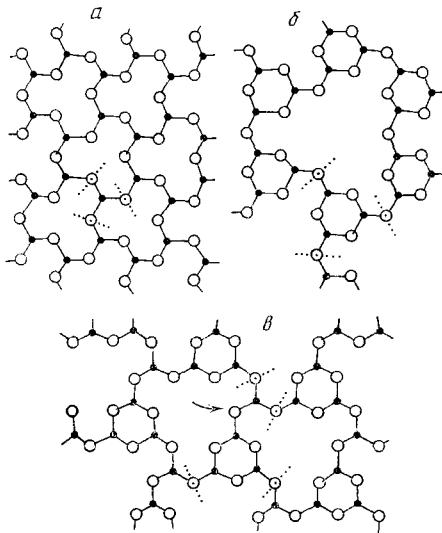


Рис. 15

всего 0,002–0,004 [206], но это немало, поскольку уже 0,01–0,1% сшивающих (деструктирующих) агентов способны влиять на ход макромолекулярных реакций [189]. Так как стеклообразные бораты являются полиэлектролитами [207] некоторые экстремумы (например, минимум растворимости) могут быть вызваны прохождением через изоэлектрическую точку (*pI*) [208]. Поскольку кислотно-основные взаимодействия являются фундаментальным понятием химии стекла [209], следует ожидать, что дополнительный структурирующий кислород может быть внесен в сетку стекла не только с  $M_2O$  (см. рис. 14), но и непосредственно из атмосферы с изменением  $N_A$  [210, 211]. С точки зрения химии ВМС не-безразлично также, каким путем сформирована сетка стекла: а) плавлением (конгруэнтным либо инконгруэнтным) полимерного монокристалла; б) введением  $M_2O$  в полимерный  $(B_2O_3)_c$  (рис. 14); в) синтезом из шихты, содержащей мономерный  $B(OH)_3$ . В последнем случае проекает ряд макроанионных реакций, включая поликонденсацию, эффекты БП (гл. II) и т. п. Например, при 873–1173 К из смеси  $H_3BO_3$  и  $Li_2CO_3$  образуется смесь  $Li_2O \cdot B_2O_3$ ,  $Li_2O \cdot 2B_2O_3$  и  $Li_2O \cdot 4B_2O_3$  [212]. Хотя обменное взаимодействие [15] может привести к получению равновесного расплава, остается вероятность, что при различных режимах охлаждения в стеклах одинакового брутто-состава будут зафиксированы различные конфигурации и конформации макроанионов, их молекулярно-массовое распределение и т. п.<sup>9</sup>. Наконец, значительное влияние на свойства стекол могут оказывать изменения структурной организации уже на полимерно-коллоидном уровне [181–183], как показано в следующем разделе.

### 3. Расплавы оксборатов

Расплавы низкоанионных боратов являются типично ионными жидкостями: с ростом температуры они расширяются, становясь маловязкими, при охлаждении легко кристаллизуются, не переходя в стеклообразное состояние. Напротив, из расплавов макроанионных боратов (т. е. стеклообразующих расплавов) при варьировании состава и условий могут быть получены одно- и многофазные стекла, поликристаллические ситаллы, полимерные монокристаллы.

В табл. 7 указаны области и параметры разделения фаз в некоторых боратных стеклообразующих системах [181]. Как видно из табл. 7, фазоразделение проявляется при невысоких содержаниях  $M_xO_y$  в  $B_2O_3$ . Последний не обнаруживает иных микронеоднородностей, кроме тепловых флюктуаций плотности [217]<sup>10</sup>. Характерная «вспышка» РМУ [220] и рассеяния света [221] при переходе к расплаву постепенно нивелируется и наступает обычное для тепловых флюктуаций плотности состояние. При содержании в расплаве  $M_xO_y$  менее 25 мол. %, его, по-видимому, недостаточно для реализации структуры, изображенной на рис. 14, б, во всем объеме. В матрице  $B_2O_3$  (рис. 15) возникают новые СПЗ, стабилизированные катионами металла. Эти СПЗ образуют в матрице  $B_2O_3$  отдельные блоки (о чем свидетельствует низкочастотная ветвь спектров КР [200, 222]), соединенные с СПЗ матрицы связями  $B—O—B$ . В итоге «сетка» оказывается построенной из блоков СПЗ разной химической природы. В коллоидной химии полимеров [183] подобные системы (типа сетчатых полиблочных полимеров либо ВПС)<sup>11</sup> в отношении фазо-

<sup>9</sup> Эффекты, подобные БА (как и БП), не являются уникальной особенностью боратов, а проявляются также в фосфатных, инвертированных силикатных и других оксидных стеклах [197].

<sup>10</sup> Имеется ввиду препарат из вакуумированного расплава. Наличие  $H_2O$  ведет, по данным рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ) [217], к появлению неоднородностей размером 25–30 нм, что коррелирует с электронно-микроскопическими наблюдениями [218] и находит отражение в изменении реологических свойств [219] (появление предела текучести, снижение вязкости). Снижение вязкости характерно лишь для малых (<0,3 мол. %) содержаний  $H_2O$ , увеличение содержания воды до >0,5 мол. % тормозит его.

<sup>11</sup> Характерной чертой макромолекулярных сеток является наличие в них циклов, а также глобулярная надмолекулярная организация [223]. Вероятно это справедливо и по отношению к макроанионным сеткам.

Таблица 7

## Области и параметры фазоразделения в некоторых боратных стеклообразующих системах [181]

$M_xO_y$ в системе $M_xO_y-B_2O_3$	Критическая температура, К	Критический состав ( $c_K$ ) мол. % $M_xO_y$	Температура ликвидуса при $c_K$ , К	Наименьшая температура <sup>a</sup> $T_{\min}$ , К	Концентрационный интервал <sup>b</sup> ликви- дации при $T_{\min}$ , мол. % $M_xO_y$
$Li_2O^b$	726	4,5	1003	293	2—6 [224]
$MgO$	—	—	1415	1415	1,0—49,3
$CaO$	—	—	1248	1248	0,9—27,0
$SrO$	—	—	1213	1213	0—21,0
$BaO$	1423	6,9	1151	1151	0,7—16,3
$Tl_2O_3$	933 и 778 <sup>c</sup>	48,2 и 4,1	809	873 <sup>d</sup>	37,0—52,0
$La_2O_3$	—	—	1409	1409	1,5—21,5
$ZnO$	—	—	1235	1235	2,6—50,0
$CdO$	—	—	1253	1253	0,5—37,0
$PbO$	1060	9,4	1015	853	0,5—18,7
$Bi_2O_3$	—	—	982	982	2,0—19,0

<sup>a</sup> В изученном интервале.<sup>b</sup> Подобно границам областей стеклообразования (табл. 5), эти границы зависят от метода обнаружения и могут отличаться от приведенных здесь данных [213]. В частности, метод электронного парамагнитного зонда [214], например ЭПР  $Cu^{2+}$  и других ионов [215], выявляет в оптически прозрачных боратных стеклах область, так называемой «ЭПР-лесмешаемости» [216]. Для устранения последней, например, в системе  $K_2O-BaO-B_2O_3$  содержание  $K_2O$  должно быть в 10 раз больше, чем для исключения опалесценции [216].<sup>c</sup> В щелочноборатных системах с  $Na_2O$  и  $K_2O$  выявлена «псевдофазовая» структура [224, 225], подобная известным в коллоидной химии полимеров [183] структурам фейзонного типа, промежуточным между классическими одно- и двухфазными.<sup>d</sup> Система имеет 2 критические точки — верхнюю в области стабильной и нижнюю в области метастабильной ликвидации.

Д Температура, при которой область ликвидирующих составов наиболее широка.

вого разделения рассматриваются как многокомпонентные полимерные смеси. Фазоразделение в них происходит по бинодальному (нуклеации и роста) и спинодальному механизмам. Как известно [183], механизм фазового распада влияет на морфологию образующихся полимерно-коллоидных структур.

#### Механизм нуклеации и роста

1. Состав второй фазы остается постоянным и неизменным во времени (равновесная фаза).
2. Граница раздела между растущей фазой и матрицей резкая.
3. Имеется четкая тенденция к статистическому распределению размеров и расположения частиц равновесных фаз.
4. Частицы выделившихся фаз стремятся к сферичности и малой взаимной связности.

В свою очередь, от характера распределения фаз сильно зависят реологические, электрические, оптические, диффузионные, химические свойства боратных расплавов и стекол, их температура стеклования, плотность, коэффициент термического расширения, кристаллизационная способность и др. [181, 182]. Отсюда ясна важность учета полимерно-коллоидных аспектов при создании стеклообразных материалов с заданными свойствами.

Наряду с чертами, объединяющими их со смесями полимеров, системам типа сетчатых полиблочных полимеров и ВПС присущи такие особенности, как наличие химической и реальной спинодалей. Последняя для систем с верхней критической точкой смешения (ВКТС) проходит ниже химической, так что область неустойчивых состояний под реальной спинодалью может быть вообще недоступна [183]. В области между химической и реальной спинодалями лежат диссипативные системы фейзонного типа, промежуточные между классическими одно- и двухфазными системами. К ним, по-видимому, относятся и обнаруженные в боратных расплавах и стеклах так называемые «псевдофазы» [224] и «модулированные структуры» [225]. При ультрацентрифугиро-

#### Спинодальный механизм

1. До достижения равновесия происходит непрерывное изменение состава.
2. Граница раздела диффузна и лишь постепенно становится резкой.
3. Возникает определенная регулярность в размерах и распределении выделяющихся фаз.
4. Разделенные фазы обычно не сферичны и обладают высокой степенью взаимосвязанности.

вании расплавов [182, 226] составы разделившихся фаз соответствуют ожидаемым на основании диаграмм состояния. Известно множество примеров прикладного использования фазоразделения в стеклах [227], в том числе как необходимой предпосылки для получения ситаллов [228]. Термообработку боратных стекол для ситаллизации ведут при 1023—1173 К [228, с. 410]. Если поликристаллические ситаллы получают при наличии в 1 см<sup>3</sup> объема не менее 10<sup>12</sup> предзародышевых центров, то синтез полимерных монокристаллов требует направленного роста одного или нескольких зародышей (см. цитированные в табл. 3 и 4 оригинальные работы). В общем случае скорости роста изменяются от 2 (PbO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — (ХСVIII) в табл. 4) до ~3000 мкм/с (Li<sub>2</sub>O·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — (ХЛVIII) в табл. 3) [229].

#### 4. Оксбораты в газовой фазе

Выше ВКТС стеклообразующие расплавы гомогенизируются, очевидно вследствие снижения молекулярной массы и степени полимеризации с ростом температуры. Наличие M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [230, 231], равно как и H<sub>2</sub>O [1, 232], в расплаве B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует его термодеструкции с переносом в газовую фазу низкоанионных оксборатов металлов [233—239] либо низкомолекулярной фракции оксборатов водорода [1]. Привитая со-полимеризация последней с различными оксидными субстратами [11—13] позволяет осуществить химическое формование спаев и покрытий [240—243], имеющее преимущество перед традиционной технологией в том, что удается избежать трудоемких операций по переработке макроанионного вещества, так как синтез полимера совмещается с его формированием. Вследствие гетеродиффузионного характера полимерообразования [244] реакции подобного типа позволяют формировать градиентную анизотропию свойств (показатель преломления, КТР и т. п.) по толщине. При формировании градиента показателя преломления в производстве изделий волоконной и интегральной оптики используют также специальные приемы получения бор-кислородных мономеров в газовой фазе [245, 246].

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чем объяснить многообразие боратных макроанионов, различных даже для боратов одинакового химического состава? Известно, что единственная природа макроанионов и макромолекул определяется следующими критериями: 1) в их структуре можно теми или иными методами выявить цепи (слои, сетки) атомов или групп атомов (СПЗ), связанных направленными, преимущественно ковалентными<sup>12</sup> связями [1, 185]; способность к образованию подобных цепей (слоев, сеток) обусловлена строением электронной оболочки соответствующих атомов, т. е. их расположением в Периодической системе элементов [6, 184]; 2) комплекс их свойств не меняется заметно при уменьшении (увеличении) цепи (слоя, сетки) на одно или несколько СПЗ [1, 27]. Такие цепи (слои, сетки) обладают в той или иной мере выраженной гибкостью, обусловленной сохранением вращательных степеней свободы составных звеньев [248], которая у полиэлементоксановых макроанионов реализуется за счет изменения длин связей и валентных углов в *p*-мостиках Э—O—Э (Э=Si, B, P, Al и др.) [184, 191]. Это обеспечивает данным макроанионам достаточно широкий набор конформаций (физическое изменение пространственной формы) и конфигураций (изменение формы, сопровождающее химической реакцией, т. е. хотя бы одной перестановкой связей или валентных углов). Отсюда понятны не только способность макроанио-

<sup>12</sup> Полагают [247], что данная цепь (слой, сетка) является полимерной при условии, что доля ковалентности связей между атомами в ней составляет не менее 50% (для Al—O, Si—O, B—O и P—O соответственно 52, 65, 68 и 71%), а в случае магний-кислородных полимеров даже 43%. Помимо электроотрицательности, мерой доли ковалентности связей может служить понижение энтропии того или иного элемента с ростом степени полимеризации, т. е. числа ковалентно связанных атомов [247].

нов переходит в стеклообразное (а для линейных и слоистых также в высокоэластическое) состояние [184, 191], но и известная в кристаллохимии [249] способность их «приспособливаться» к катионной части структуры, т. е. при изменении природы катионов (или, при одном и том же катионе, при изменении условий синтеза—см., например, (LXXXIII) и (LXXXIV) в табл. 4) изменять свою конфигурацию на всех уровнях структурной иерархии — от СПЗ (включая образования «бантиков» ти-

па  и мостиков типа  [249]) до наданионной организации

(образование ВПС). У безводных соединений требования к гибкости макроаниона повышенны, так как с ростом степени гидратации появляется возможность координации катионов не только к концевым группам

 либо проходным , но и к кислороду воды с последующим

демпфированием через водородные связи на анион [36, 250].

В силу ненаправленности ионной связи катионы всегда стремятся окружить себя максимальным числом противоионов. Поэтому в структурном<sup>13</sup> смысле катионные постройки являются консервативной, жесткой основой веществ с элемент-кислородными макроанионами [249]. Напротив, изменчивой, реагирующей на смену природы катиона или внешних условий, частью структуры таких веществ являются макроанионы. Их конфигурационная и конформационная статистика обусловлена атомами О в состоянии, переходном от  $sp^2$ -к  $sp$ -гибридизации с атомами других элементов [251] и в конечном счете определяет как само разнообразие, так и многие свойства боратов, силикатов, фосфатов и т. п. соединений.

Это дает основание полагать, что развитие химии этих широко распространенных в природе и используемых в технике веществ будет определяться успехами их полимерной химии. При этом для таких веществ на передний план выступает химия макроанионов, которая, в отличие от макромолекулярной химии карбоатомных соединений, является еще недостаточно развитой, хотя и перспективной областью полимерной химии. Для развития этого направления представляется полезным использовать комплексный подход, необходимость которого отмечалась на XXII конференции по химии ВМС [252]. Суть его состоит в следующем: поскольку в неорганических полимерах проявляется единство материального мира, то для его адекватного отражения необходим симбиоз разных химических дисциплин, прежде всего макромолекулярной и коллоидной химии полимеров с неорганической. В этом смысле настоящий обзор (равно как [1]) следует рассматривать как попытку практической реализации подобного подхода применительно к боратам и на этой основе — представить достаточно логичную и последовательную картину их строения, показать новые пути изучения, облегчить прогнозирование свойств технических материалов и совершенствование технологии их производства.

\* \* \*

За время подготовки рукописи к печати вышла в свет новая монография [253], посвященная неорганическим полимерам. В этой же связи привлекают внимание работы [254, 255] и перевод на русский язык рекомендаций ИЮПАК по номенклатуре однотяжных и квазиоднотяжных неорганических полимеров [256], причем в работе [254] обосновывается выбор кислорода как основы химии безуглеродных полимеров и развивается классификация элементов периодической системы по их вкладу в построение гетероатомных полимеров.

За этот же период семейство олигоборатов пополнилось новым представителем  $K_5H\{Cu_4O[B_{20}O_{32}(OH)_8]\} \cdot 33H_2O$  [257], где  $n=20$ .

<sup>13</sup> Но не в химическом (например, обменные катионы).

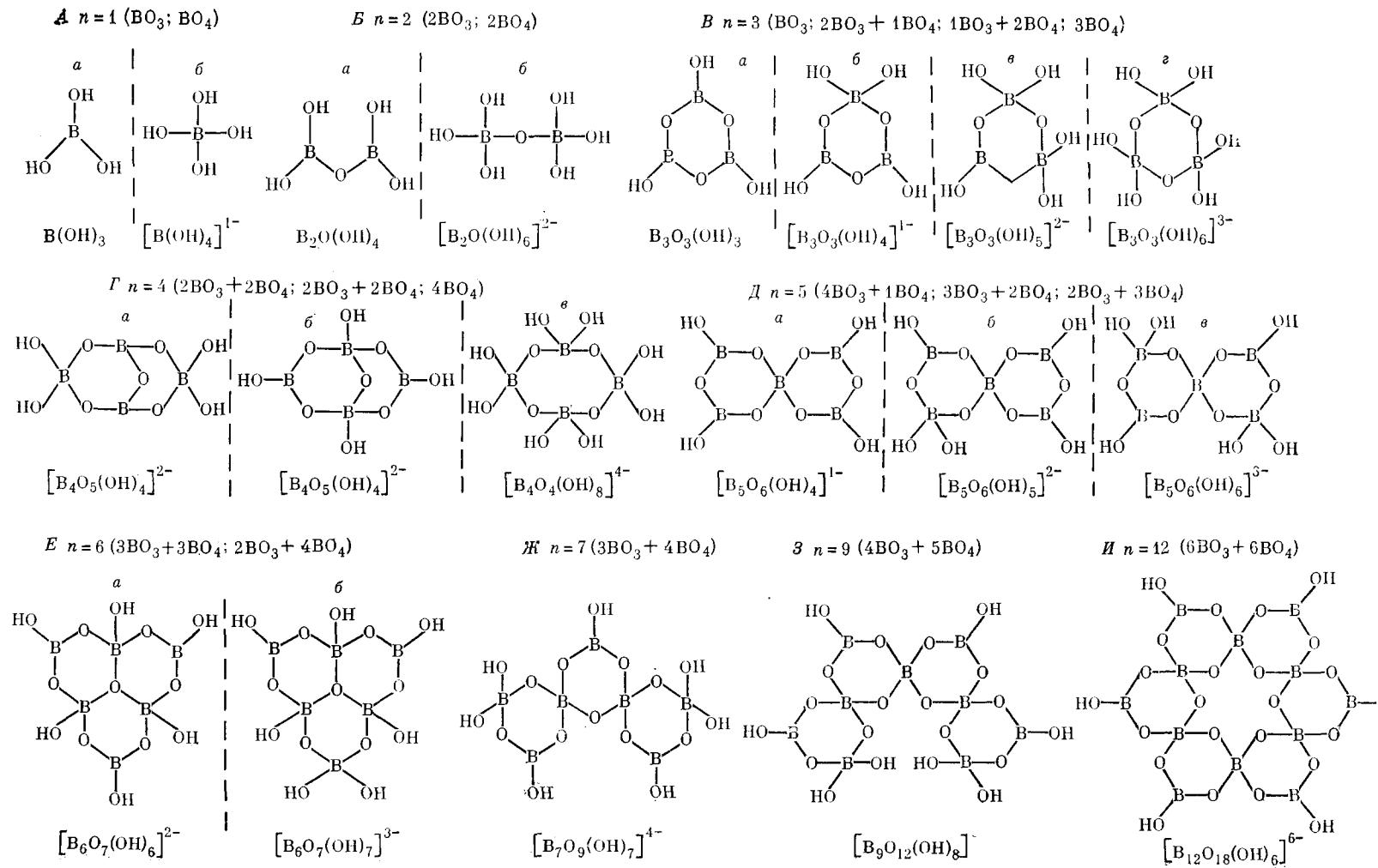
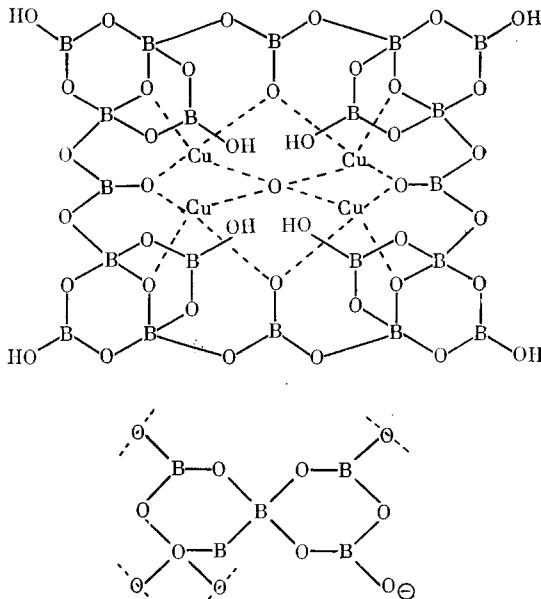


Рис. 4

Рис. 1. Боратные моно-, ди- и форолигомеры с  $n \geq 3$  в полностью гидратированной форме; их остатки выступают в качестве «обычных» СПЗ макроанионов (табл. 1) и субъединиц модифицированных (комбинированных) СПЗ (рис. 2)

В [258] рассмотрены стереоизомеры сетки хильгардита — (XVIII) в табл. 1 — со стереоповторяющимися звеньями из 1-, 3- и 4-СПЗ.

Рис. 9 может быть дополнен примером нового пентаборатного СПЗ  $(3\text{BO}_3 + 2\text{BO}_4)$  с одним концевым (немостиковым) атомом О:



а табл. 3 соответствующим примером слоистого макроаниона  $[\text{B}_3^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_8(\text{O}^-)]_{nn}^{3nn}$ , установленного в структуре  $\text{CaNa}[\text{B}_5\text{O}_9]_{nn}$  [259], и еще одним представителем филлоборатов из группы  $\text{LnCo}[\text{B}_5\text{O}_9]_{nn}$ , где  $\text{Ln} = \text{Yb}$  [260]. Табл. 4 следует дополнить новыми примерами борацидов:  $\text{Fe}_3\text{Cl}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn}$  [261] и  $\text{Cu}_3\text{I}[\text{B}_7\text{O}_{13}]_{nnn}$  [262].

Выполнены термодинамические расчеты областей существования различных бор-кислородных мономеров в парогазовой фазе  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $T = 300 - 1500$  К и атмосферном давлении [263].

Раздел о стеклообразных боратах может быть дополнен сведениями из нового обзора [264], а подробные данные о боратах щелочноземельных металлов изложены в новой монографии [265].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич Б. П., Сироткина Н. З., Ильин А. С., Кузнецов Е. В. Высокомолекулярные соединения, 1985, т. 27А, с. 451.
2. Платэ Н. А., Владимиров Л. В., Марухин В. А., Урьев Н. Б. Там же. 1984, т. 26А, с. 1332.
3. Кадзивара М. Нихон сэттэяку кэйкайси, 1984, т. 20, № 4, с. 150; РЖХим, 1984, 21C538.
4. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965, с. 320.
5. Толстогузов В. Б. Неорганические полимеры. М.: Наука, 1967. 192 с.
6. Френкель С. Я. В кн.: Энциклопедия полимеров, т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1974, с. 363.
7. Ray N. H. Inorganic polymers. L.—N. Y.—San-Francisco: Acad. Press, 1978.
8. Gerber A. H., McInerney E. F. Survey of Inorganic Polymers (NASA CR-159563). Springfield: Nat. Techn. Inform. Service U. S. Dep. of Commerce, 1979, p. 11.
9. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Бороганические полимеры. М.: Наука, 1975, с. 6, 172.
10. Ренард Т. Л., Гончарук Г. П., Шевякова Л. А. Информационно-поисковый тезаурус классов полимеров/Под ред. Коршака В. В., Платэ Н. А. М.: ВИНТИ, 1979, с. 36.

11. Тарасевич Б. П., Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Высокомолекуляр. соединения, 1982, т. 24Б, с. 544.
12. Сироткин О. С., Тарасевич Б. П., Кузнецов Е. В. Там же, 1982, т. 24Б, с. 854.
13. Сироткин О. С., Тарасевич Б. П., Кузнецов Е. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 1402.
14. Тарасевич Б. П., Ашмарин Г. Д., Иващенко П. А., Гонюх В. М., Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Стекло и керамика, 1983, № 12, с. 16.
15. Тарасевич Б. П., Женжурин И. А., Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Пласт. массы, 1984, № 6, с. 4.
16. Тарасевич Б. П., Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1984, т. 27, с. 92.
17. Горбов А. Ф. Геохимия бора. Л.: Недра, 1976. 207 с.
18. Тананаев И. В., Грунце Х., Чудинова Н. Н. Изв. АН СССР. Неорганические мат-лы, 1984, т. 20, с. 887.
19. Либай Ф. Кристаллография, 1982, т. 27, с. 113.
20. IUPAC. Pure and Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 2283.
21. ИЮПАК. Высокомолекуляр. соединения, 1982, Т. 24А, с. 198.
22. ИЮПАК. Там же, 1978, т. 20, с. 1178.
23. Tennyson Ch. Fortschr. Mineral., 1963, B. 41, № 1, S. 64.
24. Межиковский С. М. Олигомеры. М.: Знание, 1983, с. 5.
25. Christ C. L., Clark J. R. Phys. Chem. Miner., 1977, v. 2, p. 59.
26. Леонюк Н. И., Леонюк Л. И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 216 с.
27. ИЮПАК. Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20А, с. 1167.
28. Стрепихов А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976, с. 20.
29. Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. М.: Химия, 1983.
30. Menchetti S., Sabelli C. Acta Cryst. 1979, v. 35, B, p. 2488.
31. Behn H. Acta Cryst., 1983, v. 39, C, p. 20.
32. Touboul M., Bois C., Amousson D. J. Solid State Chem., 1983, v. 48, p. 412.
33. Симонов М. А., Чичагов А. В., Егоров-Тисменко Ю. К., Белов Н. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 87.
34. Farmer J. B. In: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, v. 25. N. Y.: Acad. Press, 1982, p. 187.
35. Griscom D. L. In: Materials Science Research, v. 12 (Borate glasses) /Ed. by Pye L. D., Frechette V. D., Kreidl N. J. N. Y.—L.: Plenum Press, 1978, p. 11.
36. Силинь Э. Я., Шварц Е. М., Озолиньши Г. В. Журн. структ. химии, 1981, т. 22, с. 131.
37. Merlin S., Sartori F. Science, 1971, v. 171, № 3969, p. 377.
38. Бокий Г. Б., Кравченко В. Б. Журн. структ. химии, 1966, т. 7, № 6, с. 920.
39. Матвеева Н. Г. В кн.: Энциклопедия полимеров, т. I. М.: Сов. энциклопедия, 1972, с. 1100.
40. Симонов М. А., Егоров-Тисменко Ю. К., Белов Н. В. Кристаллография, 1976, т. 21, с. 592.
41. Touboul M., Bois C., Mangin D. Acta Cryst., C, 1983, v. 39, p. 685.
42. Руманова И. М., Аширов А. Кристаллография, 1963, т. 8, с. 828.
43. Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 761.
44. Konnert J. A., Clark J. R., Christ C. L. Z. Krist., 1970, B. 132, S. 241.
45. Clark J. R., Christ C. L. Appleman D. E. Acta Cryst., 1962, v. 15, p. 207.
46. Menchetti S., Sabelli C. Acta Crystal., B, 1978, v. 34, p. 1080.
47. Merlin S., Sartori F. Ibid., 1969, v. 25, p. 2264.
48. Canillo E., Dal Negro A., Ungaretti L. Amer. Miner., 1973, v. 58, p. 110.
49. Corazza E., Menchetti S., Sabelli C. Acta Cryst., B, 1975, v. 31, p. 2405.
50. Marezio M. Ibid., 1969, v. 25, p. 1787.
51. Konnert J. A., Clark J. R., Christ C. L. Amer. Miner., 1972, v. 57, p. 381.
52. Руманова И. М., Гандымов О. Кристаллография, 1971, т. 16, с. 99.
53. Clark J. R., Christ C. L. Amer. Miner., 1971, v. 56, p. 1934.
54. Menchetti S., Sabelli C., Trosti-Ferroni R. Acta Cryst., B, 1982, v. 38, p. 3072.
55. Burzlaff H. Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1967, № 6, S. 157.
56. Menchetti S., Sabelli C. Acta Cryst., B, 1977, v. 33, p. 3760.
57. Соколова Е. В., Ямнова Н. А., Белов Н. В. Кристаллография, 1980, т. 25, с. 716.
58. Ghose S., Wan C. Amer. Miner., 1979, v. 64, p. 187.
59. Menchetti S., Sabelli C., Trosti-Ferroni R. Acta Cryst., B, 1982, v. 38, p. 2987.
60. Ghose S., Wan C. Amer. Miner., 1977, v. 62, p. 979.
61. Clark J. R. Ibid., 1964, v. 49, p. 1549.
62. Руманова И. М., Гандымов О., Белов Н. В. Кристаллография, 1971, т. 16, с. 286.
63. Бондарева О. С., Егоров-Тисменко Ю. К., Симонов М. А., Белов Н. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 641.
64. Шевырев А. А., Мурадян Л. А., Симонов В. И., Егоров-Тисменко Ю. К., Симонов М. А., Белов Н. В. Там же, 1981, т. 257, с. 111.
65. Руманова И. М., Йорши З. И., Белов Н. В. Там же, 1977, т. 236, с. 91.
66. Cialdi G., Corazzo E., Sabelli C. Accad. naz. Lincei, Atti rend. Ser. 8. Cl. Sci. fis., mat. e natur., 1967, v. 42, p. 236.
67. Woller K.-H., Heller G. Z. Krist., 1981, B. 156, S. 151.
68. Touboul M., Ingrain D., Amoussou D. J. Less-Common Metals, 1984, v. 96, p. 213.
69. Размanova З. П., Руманова И. М., Белов Н. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 1112.

70. Corazza E., Menchetti S., Sabelli C. Amer. Miner., 1974, v. 59, p. 1005.
71. Corazza E., Sabelli C. Accad. naz. Lincei, Atti rend. Ser. 8. Cl. Sci. fis., mat. e natur., 1966, v. 41, p. 527.
72. Бровкин А. А., Заякина Н. В., Бровкина В. С. Кристаллография, 1975, т. 20, с. 911.
73. Заякина Н. В., Бровкин А. А. Там же, 1978, т. 23, с. 1167.
74. Konnert J. A., Clark J. R., Christ C. L. Amer. Miner., 1970, v. 55, p. 1911.
75. Руманова И. М., Размансова З. П., Белов Н. В. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 592.
76. Коршак В. В. Высокомолекуляр. соединения, 1982, Т. 24А, с. 1571.
77. Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 240 с.
78. Дубровский В. Б., Аблевич З. Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений. М.: Стройиздат, 1983, с. 39.
79. Мошинская Т. В., Шилоносова Л. П. В кн.: Создание и исследование новых строительных материалов/Под ред. Кудякова А. И. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1982, с. 37.
80. Найденова Л. П. Там же, с. 45.
81. Абдуллаев Г. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, Баку: Ин-т неорг. и физ. химии АН АзССР, 1978.
82. Озол А. А. Осадочный и вулканогенно-осадочный рудогенез бора. М.: Наука, 1983. 208.
83. Соколов Л. Б. В кн.: Энциклопедия полимеров, т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1974, с. 855.
84. Бутягин П. Ю. Там же, с. 241.
85. Найденова Л. П., Савченко М. А., Анищенко Л. А., Чемоданов Д. И. В кн.: Механохимия неорганических веществ (Тез. докл. Всесоюз. совещ.) Новосибирск: ИХТТИМС СО АН СССР, 1982, с. 62.
86. Ткачев К. В., Плыщевский Ю. С. Технология неорганических соединений бора. Л.: Химия, 1983. 208 с.
87. Барвинок Г. М., Сычев М. М., Хрипун М. К., Панютина Л. А. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1980, т. 16, с. 1277.
88. Ядзума Хикотаро. Яп. пат. 54-33347 (1979); РЖХим, 1980, ЗМ462.
89. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН УССР, 1960, с. 140.
90. Петровский Г. Т., Икрамов Г. И., Салахитдинов А. Н., Исаев И. Х., Умарова Д. Р. Узб. хим. журн., 1981, № 2, с. 15.
91. Архинчева Н. В., Сычев М. М., Марактаев К. М., Сиденов С. А. Журн. прикл. химии, 1982, т. 55, с. 16.
92. Бенюковский В. Г., Коновалов В. М. В кн.: Конференция по кислородным соединениям бора (Тез. докл.). Рига: Зинатне, 1967, с. 6.
93. Levi M., Gilbert L. F. J. Chem. Soc., 1927, Pt II, p. 2117.
94. Муравьева Г. А. В кн.: Химия кислородных соединений бора (Тез. докл. В Всесоюз. совещ.). Рига: Латв. гос. ун-т, 1981, с. 97.
95. Бондарь А. М., Кондратьев С. Н., Мельникова С. И. Журн. неорг. химии, 1983, т. 28, с. 855.
96. Farmer J. B. Chem. and Ind., 1982, № 5, p. 145.
97. Годе Г. К. Синтезы боратов, ч. I. Рига: Латв. гос. ун-т, 1971.
98. Годе Г. К. Синтезы боратов, ч. II. Рига: Латв. гос. ун-т, 1972.
99. Кешан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1955. 180 с.
100. Шварц Е. М., Дзене А. Е. В сб.: Бораты и боратные системы/Под ред. Слайдинь Г. Я. Рига: Зинатне, 1978, с. 101.
101. Кондратьева В. В. Там же, с. 93.
102. Кондратьева В. В. В сб.: Исследование синтетических боратов/Под ред. Годе Г. К. Рига: Латв. гос. ун-т, 1981, с. 93.
103. Сайко И. Г., Кононова Г. Н., Тавровская А. Я. Труды VIII Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Куйбышев: Куйб. авиац. ин-т, 1983, с. 173.
104. Волохина А. В. В кн.: Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Сов. энциклопедия, 1977, с. 583.
105. Кабанов В. А. Там же, с. 583.
106. Чудновская О. Н., Баев А. К. В кн.: Химия кислородных соединений бора (Тез. докл. В Всесоюз. совещ.), Рига: Латв. гос. ун-т, 1981, с. 161.
107. Анфилогов В. Н. Геохимия, 1973, № 12, с. 1793.
108. Куркутова Е. Н., Годе Г. К. В сб.: Исследование синтетических боратов/Под ред. Годе Г. К. Рига: Латв. гос. ун-т, 1981, с. 100.
109. Грундштейн В. В., Годе Г. К., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1968, с. 24.
110. Уоррел У. Глины и керамическое сырье. М.: Мир, 1978.
111. Allcock H. R. Sci. Amer., 1974, v. 230, № 3, p. 66.
112. Vegas A., Cano F. H., Garsia-Blanco S. J. Solid State Chem., 1976, v. 17, p. 151.
113. Krogh-Moe J., Wold-Hansen P. S. Acta Cryst., B, 1973, v. 29, p. 2242.
114. Zachariasen W. H. Ibid., 1964, v. 17, p. 749.
115. Marezio M., Plettner H. A., Zachariasen W. H. Ibid., 1963, v. 16, p. 390.
116. Machida K., Adachi G., Shiokawa J. Ibid., B, 1979, v. 35, p. 149.
117. Палкина К. К., Сайфутдинов В. З., Кузнецов В. Г., Джуринский Б. Ф., Лысанова Г. В., Резник Е. М. Журн. неорг. химии, 1979, т. 24, с. 1193.

118. Пущаровский Д. Ю., Карцов О. Г., Леонюк Н. И., Белов Н. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 91.
119. Marezio M., Remeika J. P. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3348.
120. Бондарева О. С., Егоров-Тисменко Ю. К., Симонов М. А., Белов Н. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 815.
121. Krogh-Moe J. Acta Cryst., B, 1974, v. 30, p. 1178.
122. Ihara M., Yuge M., Krogh-Moe J. J. Ceram. Soc. Japan, 1980, v. 88, № 1016, p. 179.
123. Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D. Acta Cryst., B, 1969, v. 25, p. 965.
124. Dernier P. D. Ibid., 1969, v. 25, p. 1001.
125. Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С. Журн. структ. химии, 1981, т. 22, № 4, с. 184.
126. Dernier W., Schmid H. Acta Cryst., B, 1982, v. 38, p. 605.
127. Krogh-Moe J. Ibid., 1962, v. 15, p. 190.
128. Bartl H., Schuckmann W. Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1966, H. 5, S. 142.
129. Abrachams S. C., Bernstein J. L., Gibart P., Robbins M., Sherwood R. C. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1899.
130. Martinez-Ripoll M., Martinez-Carrera S., Garcia-Blanko S. Acta Cryst., B, 1971, v. 27, p. 672.
131. Ihara M., Krogh-Moe J. Ibid., 1966, v. 20, p. 132.
132. Руманова И. М., Генкина Е. А., Белов Н. В. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, с. 571.
133. Krogh-Moe J. Acta Cryst., B, 1972, v. 28, p. 168.
134. Krogh-Moe J. Arkiv Kemi, 1959, v. 14, № 39, p. 439.
135. Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С., Джасаров Г. Г. Журн. структ. химии, 1975, т. 16, с. 71.
136. Абдуллаев Г. К. Там же, 1976, т. 17, с. 1130.
137. Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С., Джасаров Г. Г. Кристаллография, 1974, т. 19, с. 737.
138. Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С., Амирасланов И. Р., Джасаров Г. Г., Алиев О. А., Усубалиев Б. Т. Журн. неорг. химии, 1978, т. 23, с. 2332.
139. Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С., Джасаров Г. Г., Алиев О. А. Там же, 1980, т. 25, с. 364.
140. Saubat B., Vlasse M., Fouassier C. J. Solid State Chem., 1980, v. 34, № 3, p. 271.
141. Machida K., Adachi G., Moriawaki Y., Shiokawa J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 1048.
142. Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С., Джасаров Г. Г. Кристаллография, 1981, т. 26, с. 837.
143. Пахомов В. И., Сильницкая Г. Б., Медведев Е. В., Джуринский Б. Ф. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1972, т. 8, с. 1259.
144. Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С., Джасаров Г. Г. Кристаллография, 1975, т. 20, с. 265.
145. Fröhlich R., Bohaty L., Liebertz J. Acta Cryst., C, 1984, v. 40, p. 343.
146. Moore P. B., Araki T. Nature Phys. Sci., 1972, v. 240, № 99, p. 63.
147. Егоров-Тисменко Ю. К., Симонов М. А., Белов Н. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 1122.
148. Brachtel G., Jansen M. Z. anorg. allg. Chem., 1981, B. 478, № 7, S. 13.
149. Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D. Acta Cryst., B, 1969, v. 25, p. 955.
150. Krogh-Moe J., Ihara M. Ibid., 1967 v. 23, p. 427.
151. Krogh-Moe J. Ibid., B, 1972, v. 28, p. 3089.
152. Заякина Н. В., Бровкин А. А. Кристаллография, 1977, т. 22, с. 275.
153. Заякина Н. В., Бровкин А. А. Там же, 1976, т. 21, с. 502.
154. Hyman A., Perloff A., Mauer F., Block S. Acta cryst., 1967, v. 22, p. 815.
155. Krogh-Moe J. Ibid., 1965, v. 18, p. 77.
156. Krogh-Moe J., Ihara M. Ibid., B, 1969, v. 25, p. 2153.
157. Krogh-Moe J., Ibid., 1974, v. 30, p. 578.
158. Block S., Perloff A. Ibid., 1965, v. 19, p. 297.
159. Krogh-Moe J. Ibid., B, 1972, v. 28, p. 1571.
160. Krogh-Moe J. Ibid., B, 1974, v. 30, p. 747.
161. Krogh-Moe J., Ibid., 1974, v. 30, p. 1827.
162. Jeitschko W., Bither T. A., Bierschmidt P. E. Ibid., 1977, v. 33, p. 2767.
163. Vlasse M., Levasseur A., Hagenmüller P. Solid State Ionics, 1981, v. 2, p. 33.
164. Dowty E., Clark J. R. Z. Krist., 1973, B. 138, S. 64.
165. Abrahams S. C., Bernstein J. L., Svensson C. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1912.
166. Sueno S., Clark J. R., Papike J. J., Konnert J. A. Amer. Miner., 1973, v. 58, p. 691.
167. Heide F., Beyrich H. Naturwissenschaften, 1965, B. 52, № 8, S. 181.
168. Nelme P. J., Hay W. J. J. Phys. C: Solid State Phys., 1981, v. 14, № 34, p. 5247.
169. Gould R. O., Nelme P. J., Gould S. E. B. Ibid., 1981, v. 14, № 34, p. 5259.
170. Machida K., Adachi G., Shiokawa J. Acta cryst., B, 1980, v. 36, p. 2008.
171. Perloff A., Block S. Ibid., 1966, v. 20, p. 274.
172. Бондарева О. С., Малиновский Ю. А., Белов Н. В. Кристаллография, 1980, т. 25, с. 944.
173. Krogh-Moe J. Acta cryst., 1964, v. 18, p. 2059.
174. Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. Минск: Высш. школа, 1984.
175. Schukmann W. Neues Jahrb. Miner., Monatsh., 1968, № 1, S. 80.
176. Nagai T., Ihara M. J. Ceram. Soc. Japan, 1972, v. 80, № 11, p. 432.
177. Мазурин О. В., Стрельцова М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник, т. II. Л.: Наука, 1975. 632 с.

178. Мазурик О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник, т. IV, ч. I. Л.: Наука, 1980.
179. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, вып. 1. Л.: Наука, 1969.
180. Martin S. W., Cooper E. J., Angell C. A. J. Amer. Ceram. Soc., 1983, v. 66, № 9, р. 153.
181. Андреев Н. С., Мазурик О. В., Порай-Кошиц Е. А., Роксова Г. П., Филиппович В. Н. Явления ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974. 220 с.
182. Милюков Е. М., Касымова С. С. Несмешивающиеся расплавы и стекла. Ташкент: Фан, 1981. 176 с.
183. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984.
184. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 256 с.
185. Коршик В. В., Черкинский Ю. С. Высокомолекулярные соединения, 1982, Т. 24А, с. 1339.
186. Ахмед-Заде К. А., Закревский В. А., Юдин Д. М. Физ. и хим. стекла, 1976, т. 2, с. 388.
187. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970.
188. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
189. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Выш. шк., 1981.
190. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров/Под ред. Френкеля С. Я. Л.: Химия, 1976.
191. Бартенев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966.
192. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974.
193. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
194. Ходаковская Р. Я., Павлушкин Н. М. В сб.: Стеклообразное состояние (VII Всесоюз. совещ.)/Под ред. Порай-Кошица Е. А. Л.: Наука, 1983, с. 70.
195. Аппен А. А., Галахов Ф. Я. Физ. и хим. стекла, 1977, т. 3, с. 402.
196. Мазурик О. В., Порай-Кошиц Е. А. Там же, 1977, т. 3, с. 408.
197. Volf M. B. Silikaty, 1980, v. 24, p. 289.
198. Kundu S. Ind. Ceram., 1973, v. 17, p. 133.
199. Тарасов В. В. В кн.: Стеклообразное состояние (Тр. IV Всесоюз. совещ.). М.—Л.: Наука, 1965, с. 23.
200. Песина Т. И., Романенко Л. В., Пух В. П., Новак И. И. Физ. и хим. стекла, 1981, т. 7, с. 68.
201. Мухина Л. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МГПИ, 1975.
202. Visser T. J. M., Stevels J. M. J. Non-Cryst. Solids, 1972, v. 7, p. 376.
203. Miyake M., Suruki T., Morikawa H., Takagi Y., Marumo F. J. Chem. Soc. Faraday Trans., Pt 1, 1984, v. 80, p. 1925.
204. Guha S., Walrafen G. E. J. Chem. Phys., 1984, v. 80, p. 3807.
205. Брей Ф. Дж., Харрис И. А., Бухольц Ф., Гайсбергер А. Е. В сб.: Стеклообразное состояние (VII Всесоюз. совещ.)/Под ред. Порай-Кошица Е. А. Л.: Наука, 1983, с. 55.
206. Griscom D. L. In: Materials Science Research, v. 12. (Borate glasses)/Ed. by Pye L. D., Frechette V. D., Kreidl N. J. N. Y.—L.: Plenum Press, 1978, p. 139.
207. Bawke F. G. K., Duffu J. A. Glastechn. Ber., 1983, B. 56 K/1 (XIII Int. Glaskongr., Hamburg), S. 608.
208. Зезин А. Б. В кн.: Энциклопедия полимеров, Т. 3. М.: Сов. энциклопедия, 1977, с. 89.
209. Шульц М. М. Физ. и хим. стекла, 1984, т. 10, с. 129.
210. Смирнов И. К., Колесов Ю. И., Асланова М. С. В кн.: Физико-химические процессы и оборудование при стекловарении для производства стекловолокна. М.: ВНИИСПВ, 1979, с. 3.
211. Степанов А. П., Новиков С. М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1972, т. 8, с. 1120.
212. Колзунов В. А., Кайдалова Т. А., Пятков А. Г., Щека С. А., Роут Е. В. В кн.: Химия кислородных соединений бора (Тез. докл. V Всесоюз. совещ.). Рига: Латв. гос. ун-т, 1981, с. 76.
213. Ohta Y., Morinaga K., Yanagase T. J. Ceram. Soc. Japan, 1982, v. 90, № 1045, p. 511.
214. Бучаченко А. Л. В кн.: Энциклопедия полимеров, Т. 3. М.: Сов. энциклопедия, 1977, с. 952.
215. Богомолова Л. Д. Физ. и хим. стекла, 1976, т. 2, с. 4.
216. Kawasoe H., Hosono H., Kokutai H., Kanazawa T. J. Ceram. Soc. Japan, 1979, v. 87, № 1005, p. 237.
217. Голубков В. В., Титов А. П., Василевская Т. Н., Порай-Кошиц Е. А. Физ. и хим. стекла, 1977, т. 3, с. 312.
218. Krogh-Moe J. Arkiv Kemi, 1959, B. 14, S. 1.
219. Stevels J. M. Rheologica Acta, 1973, v. 12, p. 419.
220. Василевская Т. Н., Голубков В. В., Титов А. П., Порай-Кошиц Е. А. В сб.: Стеклообразное состояние (VII Всесоюз. совещ.)/Под ред. Порай-Кошица Е. А. Л.: Наука, 1983, с. 43.
221. Боков Н. А., Андреев Н. С. Физ. и хим. стекла, 1984, т. 10, с. 274.
222. White W. B., Brauer S. A., Furukawa T., McCarthy G. J. In: Materials Science Research, v. 12 (Borate glasses)/Ed. by Pye L. D., Frechette V. D., Kreidl N. J. N. Y.—L.: Plenum Press, 1978, p. 281.

223. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
224. Титов А. П., Голубков В. В., Порай-Кошиц Е. А. В сб.: Стеклообразное состояние (VII Всесоюз. совещ.)/Под ред. Порай-Кошица Е. А. Л.: Наука, 1983, с. 48.
225. Döpke J., Würz U., Frischat G. H. J. Non-Cryst. Solids, 1984, v. 64, p. 377.
226. Езиков В. И., Шередько Н. А., Чучмарев С. К. Физ. и хим. стекла, 1982, т. 8, с. 355.
227. Роксова Г. П., Цехомская Т. С. Там же, 1981, т. 7, с. 513.
228. Химическая технология стекла и ситаллов/Под ред. Павлушкина Н. М. М.: Стройиздат, 1983.
229. Bergeron C. G. In: Materials Science Research, v. 12 (Borate glasses)/Ed. by Pye L. D., Frechette V. D., Kreidl N. J. N. Y.—L: Plenum Press, 1978, p. 445.
230. Cable M. Ibid., p. 399.
231. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Физ. и хим. стекла, 1979, т. 5, с. 42.
232. Hlavac J., Matheisl J., Rybarikova L. Silikaty, 1984, v. 2, p. 97.
233. Ежов Ю. С., Толмачев С. М., Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г. Теплофизика высоких температур, 1968, т. 6, с. 68.
234. Nakagawa H., Asano M., Kubo K. Bull. Inst. Atom. Energy Kyoto Univ., 1982, v. 62, p. 38.
235. Ежов Ю. С., Толмачев С. М., Рамбиди Н. Г. Журн. структ. химии, 1972, т. 13, № 6, с. 972.
236. Ежов Ю. С., Толмачев С. М. Там же, 1984, т. 25, № 3, с. 169.
237. Ежов Ю. С., Комаров С. А. Там же, 1975, т. 16, № 4, с. 662.
238. Комаров С. А., Ежов Ю. С. Там же, 1975, т. 16, № 5, с. 899.
239. Семенихин В. И., Юрков Л. Ф., Сидоров Л. Н. Ред. ж. Вестн. МГУ. Сер. Химия. Рук. деп. в ВИНИТИ № 1867-83.
240. Тарасевич Б. П., Хитров М. Ю., Сироткин О. С., Гонюх В. М., Завьялов В. В., Кузнецов Е. В., Сайфуллин Р. С., Ашмарин Г. Д., Безденежных И. С. А. с. СССР 885227 (1981); Б. И., 1981, № 44.
241. Тарасевич Б. П., Коновалов В. И., Сироткин О. С., Гонюх В. М., Кузнецов Е. В., Сайфуллин Р. С., Ашмарин Г. Д. А. с. СССР 895966 (1982); Б. И., 1982, № 1.
242. Тарасевич Б. П., Коновалов В. И., Гонюх В. М., Ашмарин Г. Д., Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. А. с. СССР 948979 (1982); Б. И., 1982, № 29.
243. Тарасевич Б. П., Сироткин О. С., Кузнецов Е. В., Гонюх В. М. А. с. СССР 1046234 (1983); Б. И., 1983, № 37.
244. Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, с. 1143.
245. Norman S. R. Phys. Chem. Glass., 1980, v. 21, p. 53.
246. Gliemeroth G., Krause D., Neuroth N. Schott-Inform., 1976, № 2, S. 1.
247. Черкинский Ю. С. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1982, т. 18, с. 510.
248. Френкель С. Я. В кн.: Энциклопедия полимеров, т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1974, с. 100.
249. Сандомирский П. А., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 208 с.
250. Барвинок Г. М., Сычев М. М., Касабян С. Р. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1984, т. 20, с. 1940.
251. Прянишников В. П. Система кремнезема. Л.: Стройиздат, 1971.
252. Сироткин О. С. Тез. докл. XXII конф. по ВМС. Алма-Ата: Ин-т хим. наук. КазССР, 1985, с. 90.
253. Тикавый В. Ф. Полимерное строение неорганических соединений. Минск: Выш. школа, 1985.
254. Сироткин О. С. Рукопись деп. в ВИНИТИ. Люберцы. Деп. № 730-85. Опубл. в БУ ВИНИТИ, 1985, № 11, с. 153.
255. Коршак В. В., Козырева Н. М., Коршак Ю. В. Докл. АН СССР, 1985, т. 283, с. 1196.
256. Паписов И. М. Высокомолекуляр. соединения, 1986, т. 28А, с. 1111.
257. Heller G., Pickardt J. Z. Naturforsch., B, 1985, B. 406, S. 462.
258. Ghose S. Amer. Miner., 1985, v. 70, p. 636.
259. Fayos B. J., Howie R. A., Clasper F. P. Acta Cryst., C, 1985, v. 41, p. 1394.
260. Джрафаров Г. Г., Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С. Азерб. хим. журн., 1985, № 1, с. 110.
261. Mendoza-Alvarez M.-E., Yvon K., Depmeier W., Schmid H. Acta Cryst., C, 1985, v. 41, p. 1551.
262. Berset G., Depmeier W., Boutellier R., Schmid H. Acta Cryst., C, 1985, v. 41, p. 1551.
263. Завьялов В. В., Тарасевич Б. П., Сироткин О. С., Хитров М. Ю. Журн. общ. химии, 1985, т. 55, с. 2157.
264. Šašek L., Kováčová J., Chmelář J. Silikáty, 1986, v. 30, p. 57.
265. Годе Г. К. Бораты щелочноземельных металлов. Рига: Зинатне, 1986.