

硼的制法 — 鎂热法

張佐清 李朝光
紀文海 黃振隆

获得无定形硼最有效的方法是用金屬鎂去还原硼酐(即鎂热法)。虽然还有其他許多获得硼的方法,但它們总存在着一定的缺点。例如用鉀或鋁还原硼酐时,制得的硼总是在一定程度上夹杂着这些金屬的硼化物;特别是当用鋁还原硼酐时,多半生成不易溶解的結晶变态的鋁的硼化物。又如用氫还原硼的卤化物,热分解溴化硼等,或是由于技术上,設備上的困难或是由于成本較高,純度較低等原因,皆未能有效地运用于工业中。

近年来,由于科学技术的突飞猛进,因而硼也获得了重要的广泛的用途。我国自解放后,由于經濟建設的蓬勃發展,硼也逐漸获得了重要的用途,但目前国内市場上出售的硼,据我們所知,完全是从英国进口的,价值昂貴竟达三千元一公斤,而且不易买到。因工作需要,我們曾用“鎂热法”进行了試制,經多次失败后,現在初步取得了一点經驗,故将有关硼的問題(着重于制造方法)扼要的总结出来,作为有关單位制取純硼的参考。

一、硼的用途:

1. 作为合金鋼的加入元素;
2. 化学上的接触剂;
3. 供研究高級肥料用;
4. 制造各种硼化物:如硼化鋁(MO_3B_4)、硼化鎢(WB_2)、碳化硼等;
5. 与石墨粉混在一起加入焊条塗料中,在电弧的高溫下及保护性气氛中形成碳化硼,以增强金屬的耐磨性;
6. 可用于医藥方面。

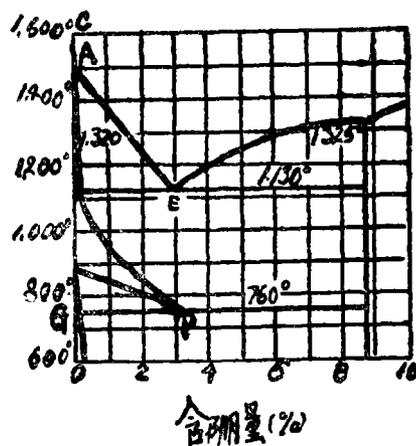
二、硼的性質:

硼的物理化学性質在相当大的程度上决定于硼的純度。由于用各种方法制得的硼,其純度相差很大,因而其性質也就各异。今将一般的主要的性質概述如下:

1. 硼的物理性質:

A. 硼有两种,一种是晶体硼,硬度近似金剛石;另一种为无定形硼,系咖啡色的无味无嗅的極細的粉末。晶体硼的比重为2.3~2.45,无定形硼的比重为1.73。熔点为 2300°C ,易于熔化在600个串联的本生電池(Bunsens Cells)的两極間。硼在鋼中的含量虽微达0.002%即可引起热处理及机械性能的变化。

B. 今画出鉄硼二元系統平衡圖如下:



鉄硼二元系統平衡圖

G. Hannesen, N. Tschischewsky 和 A. Herdt 曾研究过鉄硼二元系統平衡圖。右圖中,共晶点E的溫度为 1130°C ,含硼量为3%;P

点代表混合晶粒的最大含硼量为3.5%；G点代表硼化鉄与含硼量为0.08%的 α -Fe的混合晶粒，它的分解温度为760°C。 δ -Fe转变为 γ -Fe的温度为1320°C。

2. 硼的化学性能:

A. 硼化的原子量为10.82，原子序数为5，原子价为3或4。为稀有元素之一；在自然界中无游离者，皆以其氧化物的形式而存在。

B. 常温下不氧化，但B. Reinitzer发现很细的无定形硼粉末放在潮湿的空气中历时8~10天，其表面上即盖上了一层硼酸的细微晶粒。

C. 硼在空气中加热至300°C时，才开始氧化。

D. 当硼加热至700°C时，即冒黄绿色火焰而燃烧。一经燃烧即迅速地在硼粒的表面上产生一层硼酐(B_2O_3)而使燃烧停止。

E. 硼在周期表上属于第三族，但其性质颇近似于第四族的硅。

F. 硼可溶于浓硝酸(HNO_3)及浓硫酸(H_2SO_4)，不溶于醇或醚；也不溶于水，但能使水染上黄色。

三、制造过程:

1. 配料: 根据所需的硼量，按 $3Mg + B_2O_3 \rightarrow 3MgO + 2B$ 计算出所需的镁和硼酐(B_2O_3)的重量后，为了避免加热时镁和生成的硼大量的被氧化，以及为了硼酐能被镁充分的还原，故将硼酐的量比计算量增加两倍(即将反应式中的 B_2O_3 三倍之)。最后将称得之料均匀混合之。

①硼酐(B_2O_3)又名“煨烧硼酸”，我们是将硼酸放在开口的容器内加热到700°C以上，使之完全去除水份而得。加热时间的长短视硼酸的多少而定；总之以烧至熔融的液体表面上没有气泡出现，液面很平静时为止。然后将此浓稠的液体，倾倒在一個干净的鉄板上，并用器皿盖严，以免它在冷凝时，自动脆裂而飞散。待冷至常温后，它就变成一种硬脆的乳白色的

半透明的类似玻璃的固体。此即所谓硼酐。它易于吸收空气中的水份而变成硼酸，故待冷至常温后，应立即将硼酐好好储存以备使用。最好是将立即粉碎的硼酐放置于有塞子的玻璃瓶内，口部加以蜡封。

②由于过滤时的损失，我们将总的配料比计算的数量增加10%~20%。

③如硼酐或镁粉颗粒过粗时，可放入鉄臼内用鉄锤捣细，但最后，应将所得的粉末用磁鉄吸去其中的鉄粉。

④对原材料的要求:

a. 硼酸与镁粉的纯度愈高愈好。硼酸用化学纯的。镁粉中应不含鉄，硅。如果对硼的纯度要求较低时，也可采用工业纯的硼酸来烧制。

b. 为了使反应进行得更完全，我们将硼酐与镁粉用900~1600 L/cm^2 的筛子过筛。总之它们的颗粒度愈细愈好。

c. 硼酐的粉末应当是刚煨烧好后就粉碎出来的，或早粉碎好了而储存在密封的容器内者；即是说硼酐中不应含有水份，以免烧制时由于镁与硼酐的剧烈反应而引起爆炸。

2. 烧制:

为了使得到的硼较纯，应当用粘土坩埚来作容器；因未能购得，所以我们设法用下述的(I)、(II)型式的方法来代替，试验结果，情况良好。烧制前，先将混合均匀的料，装入下图之任一容器内；为了密闭容器，以免空气进入而引起不良的氧化作用，我们想了一种简单而方便的方法，即在容器的口部边缘上撒一层较厚的硼酐粉并盖上盖子(详情见下图及附注)。然后放在温度均匀，能控制温度的真空电炉内烧制。如没有真空电炉可放在锻工用的焦炭炉内烧制，而不要在普通电炉内烧制。因为根据我们的试验，发现在普通电炉内烧制时，由于坩埚口部温度过高，使硼酐变稀，以致不能很好地隔绝空气，并且操作很不方便。在焦炭炉内烧制时，由于坩埚口部的温度较低，硼酐在容器口部能很好地隔绝空气。在真空电炉内

燒制時，應將爐溫升至 1200°C 。

在焦炭爐內燒制時，應待爐火旺盛後才放入容器，并用焦炭把容器圍住，只留容器口部在外。



燒制時應注意以下幾點：

①如採用型式（I）的容器，鋼筒的厚度應在 $5\sim 10$ 公厘以上，否則容易燒穿。

②根據我們的試驗不能直接用石墨坩堝作容器來燒制硼，因它能使制得的硼中含碳量達到 10% ，大大地降低了硼的純度。如要使用石墨坩堝必需在其內壁塗一層耐火泥或粘土。採用型式（I）的容器，產物也會略略地被鐵碳等元素所沾污。（因為我們發現筒的內壁在燒制後受到一些腐蝕。最好採用型式（II）的容器——粘土坩堝。

③如採用型式（III）的容器，必需把塗上的耐火泥或粘土徹底烘乾後方可使用。

④容器口部的鋼板和石棉板可以隔絕外部的空氣進入容器，以免把鎂粉或高溫下生成的硼氧化了。石棉板的厚度以 $1\sim 2$ 公厘為適宜。

⑤我們在容器口部撒一層硼酐粉有以下兩種作用：

a. 安全作用：當燒制時由於鎂粉與硼酐的反應十分劇烈，使容器內部的溫度驟然升高，則內部的氣體溫度也急劇地升高而產生很大的體積膨脹現象，此時氣體可通過液體狀的濃稠的硼酐而溢出容器，不致使內部壓力過大。

6. 防止外部空氣進入容器內：當燒制後，由於溫度下降，容器內氣體體積縮小壓力會降低至一個大氣壓以下，但當溫度降低時硼酐即愈變愈粘，最後成為固體充塞在容器的口部間隙里，使外部的空氣無法進入。

3. 燃制溫度：應為 $1150\sim 1200^{\circ}\text{C}$

4. 燒制時間：

用型式（I）的容器時，把它放入規定的溫度中，保溫幾分鐘後，遂即發現容器口部冒出淡綠色的火焰，待其熄滅 $2\sim 3$ 分鐘後，即可把鋼筒垂直取出。如用型式（II）或（III）的容器時，應待其反應的淡綠色火焰熄滅 $5\sim 6$ 分鐘後取出。容器取出後，待溫度降至 300°C 以下，方可打開蓋子。

5. 產物純度的初步鑒定方法：

經燒制後的產物，當其在容器內冷至 300°C 以下後，用錘輕擊容器的蓋子，則硼酐脆裂，遂可順利地去掉蓋子，取出燒好了的產物。根據我們多次的試驗，發現可以從以下三方面來簡便的初步鑒定產物的純度：

a. 產物的顏色是深黑色的。

b. 產物是疏松多孔类似海绵状的东西。

c. 產物極容易地与容器壁分离，甚至不粘在容器壁上。

若產物合乎以上情況，純度最少在 80% 以上。

6. 粉碎及過篩：

經初步鑒定合格的產物，取其中心部分（即應把產物靠近容器壁的部分去掉 $2\sim 3$ 公厘的一層不要）放在鉄臼內用鉄錘搗碎成粉末，並使其通過 $900\sim 1600$ 孔/公厘²的篩子，然後用磁鉄吸去其中的雜質。如對硼的純度要求在 85% 以下時，可以不必去掉產物靠近容器表面的一層。我們也曾這樣作過試驗，清洗後的純度多為 85% ，個別有到 91% 者。

7. 清洗：

為了去除燒制後殘留在產物中的鎂及過剩的硼酐，以及生成的硼化鎂等，我們將此產物放入洋磁盆（或其他耐熱耐酸的容器）內進行了以下的洗清過程：

（1）. 用水煮沸：用水煮沸 $1\sim 2$ 小時，靜置沉淀後，傾倒出清水，即可去除大量殘留的硼酐等。此時沉淀的產物其粒度略比原來的粉末為細（過濾時應保持液體溫度在 50°C 以上）

(2) 用盐酸煮沸:

a. 煮沸時間为 2 小时以上, 为了节约盐酸, 煮沸溫度愈低愈好, 只要能維持沸騰状态即可, 煮的时间愈長, 則获得的硼的純度也就較高。由于盐酸的蒸汽刺激性極大, 对操作者健康有妨碍, 故此項工序应在通風極为良好的地方进行。

6. 盐酸用量: 在开始时盐酸应浸住产物, 当煮沸以后再繼續慢慢倒入, 这样即不会在最初剧烈反应时; 此液体体积驟然膨脹而溢出盆外。但无论如何不能讓产物粘在容器底部干煮; 而且煮 15~20 分鐘后即应攪拌一次。

b. 用盐酸煮沸好了以后, 为了便于过滤应加入蒸餾水稀釋, 并再煮沸几分鐘后, 即可用定性滤紙过滤, 滤去其中的氯化鎂等。

(3) 用盐酸再煮沸: 煮沸時間应在 3 小时以上, 其余情况同第 2 項。

(4) 加水稀釋: 加入較多的水, 攪拌数分鐘后, 即可过滤, 此时大量的硼已悬浮于水中。

(5) 用碳酸鉀酒精溶液洗滌: 碳酸鉀的含量为酒精的 8% (碳酸鉀应先溶于少量的水后, 再倒入酒精中)。将此溶液倒入盛有产物的容器后浸一小时, 每隔 15 分鐘用玻璃棒攪动一次, 然后即可进行过滤, 滤出其中的杂质。

(6) 用水洗滌: 方法同第 4 項。

(7) 用氟氫酸 (HF) 煮沸, 煮三小时后过滤。为了减低溶液的濃度使过滤方便, 可于过滤前加入少量蒸餾水。

(8) 再用水洗滌: 用蒸餾水洗滌, 方法同第 4 項。

8. 烘干: 将滤得的硼放入 200~250 °C 的真空干燥箱內烘干。也可在普通干燥箱內加热到 100~150 °C 烘干。

按上述步骤进行操作所获得的产物內含硼 94~95%, 含鎂 2.3~3.75%, 含不溶物 1.2~1.6%, 如将这样的硼与 50 倍 (以重量計算) 的硼酐再混合起来, 再按上述的方法进行燒煉、清洗、干燥, 則取得之硼的純度可提

高到 98.3% 含鎂量降至 0.37%, 含不溶物的量降至 1.18%。

如对硼的純度要求不太高时, 可按我們試驗过的方法进行清洗, 可以节约大量的盐酸、氟氫酸, 并可縮短清洗時間。今詳述如下:

1. 用水煮沸两次, 每次 30 分鐘, 煮完第二次后即可滤去其中的硼酸 (每煮完一次即应过滤一次)。

2. 用盐酸煮沸 1.5 小时, 然后滤去其中的氯化鎂等。

3. 再用水煮沸 30 分鐘后, 过滤之。

4. 用碳酸鉀酒精溶液煮沸一小时后过滤。

5. 用盐酸煮沸一小时后过滤。

6. 用水煮沸一小时后过滤 (最好用蒸餾水)。

7. 烘干。

以上各个清洗步骤的詳細情况, 請参考上述的 7、8 节即可。根据我們的試驗, 把燒制后的产物不除去其表面層, 并采用上述的方法清洗, 获得的硼其純度为 85%~87%。

清洗烘干后的硼, 我們建議用下述的簡便方法来鑑定其純度。即在小磁盤內盛少量的硼粉, 再注入为其体积 1~2 倍的濃硝酸, 若在 1~2 秒鐘內能冒出大量的棕紅色的火焰反应十分剧烈时, 則此产物的含硼量至少在 85% 以上。我們自作的硼及由英国进口的硼皆經過了化学分析, 二者的純度是相同的, 在物理性質上也完全一致。因而我們惑疑純度不高可能是化学分析上有較大的誤差。

四、純硼的化学分析:

为了精确的測定所制得的硼的純度, 可按下述方法进行化学分析。

称取純硼 0.5 克置于 500ml 燒瓶中 (装有空气冷凝器) 慢慢注入濃 HNO_3 30 ml, 待激烈作用后, 置电热板上微热, 当全部試料溶解后, 取下燒瓶, 吹洗空气冷凝器, 然后取开; 将溶液移入 250 ml 容量瓶中 (不溶的殘渣应滤去) 稀釋至刻度, 搖匀, 用吸管取出 10 ml 溶

液盛于 300 ml 燒瓶中，加入 2~3 滴 甲基橙指示劑，以 0.1N NaOH 中和至剛好變黃色時再加入 1~2 滴 酚酞指示劑，以 0.1N NaOH 標準溶液滴定，當紅色出現，則加入少量 甘露密醇一直滴到穩定的紅色出現為止。（如無甘露密醇時，可用甘油或葡萄糖代替，不過準確度較差）

計算方法：

$$B\% = \frac{N \times V \times 10.82}{0.5 \times \frac{10}{250} \times 1000} \times 100$$

N——0.1 NaOH 標準溶液濃度；

V——所用的 NaOH 標準溶液的 ml 數；

10.82——硼的當量。

五、熔焊金屬中含硼量的化學分析：

稱取試料 4 克于 500 ml 燒瓶中（瓶上裝有空氣冷凝器）沿瓶壁注入 HCl (1.19) 50 ml，置電熱板上微熱，待試料溶解後滴加濃硝酸以便氧化其中之部分碳化物。繼續加熱至氧化氮全部跑盡，然後將燒瓶由電爐上取下，用蒸餾水吹洗空氣冷凝器後取開，將溶液移入 250 ml 容量瓶中（如有不溶殘渣應濾去）稀釋至刻度，仔細混勻，用吸管取出 50 ml 溶液盛于燒杯中，加入熱的 NaOH 溶液 (20%) 30 ml 使鐵等沉淀，待沉淀好後過濾之，用含有少量 NaOH 的洗滌液洗數次；此時應注意濾液體積不能大於 150 ml（因體積過大滴定时終點不易看出）用 1:1 HCl 中和濾液（甲基橙為指示劑）最後以 0.1N NaOH 調至剛呈黃色，加入 1~2 滴 酚酞，以 0.1N NaOH 溶液滴至剛呈紅色，再以 0.1N NaOH 標準溶液滴定，開始讀取讀數，待紅色出現，加入少許甘露密醇，當紅色褪後仍繼續滴定，當紅色再度出現直至紅色不能褪去為止。如無甘露密醇時，可用其他多元醇代替（如甘油或葡萄糖皆可）。

計算方法：

$$B\% = \frac{N \times V \times 10.82}{4 \times \frac{50}{250} \times 1000} \times 100$$

$$= \frac{N \times V \times 10.82}{8}$$

N——0.1N NaOH 標準溶液濃度；

V——所用的 NaOH 標準溶液的體積 (ml)；

10.82——硼的當量。

附 注

1. 由上法測得的熔焊金屬中的含硼量只為其中的一部分，若欲測得總含硼量，還應計入其中形成的碳化硼中的硼量。由於碳化硼不溶于任何酸，所以此分析中未計入該量。至於熔焊金屬中含硼量的完善的化學分析方法尚待專門從事化學分析的同志去作更詳細的研究。

2. 我們認為混在純硼中的不溶物，主要是碳化硼和硼化鎂。

3. 不能把煨燒硼酐 (B_2O_3) 和碳粉混在一起加入電焊條塗料中來代替碳化硼，因為製造焊條時必然要在塗料中加入水玻璃，那就会产生如下的反應：



這種放熱反應會使塗藥溫度立即上升幾十度而燒壞。所以不能用這個方法代替焊條塗料中的碳化硼。而應先製出純硼然後混以碳粉加入塗料中；在電弧焊的施焊過程中，由於有中性氣體的保護而獲得一些溶于金屬中的碳化硼。

4. 此項試驗中的化學分析工作係由我單位 崔文烈、潘光華兩同志負責完成的，特此感謝。

5. 我們幾個同志是搞焊接的，進行純硼的製造主要是為了獲得碳化硼的代用品，以便提高堆焊金屬的耐磨性，而不是當作一個化學方面的問題來進行研究，因而在這方面進行的試驗不多。由於我們缺乏化學方面的經驗和知識，難免在這篇總結中有不全面甚至錯誤的地方，希讀者多多指導。

參考資料

1. Свойства редких элементов, Справочник (М. А. Филянд; Е. Н. Семехова)

2. A Comprehensive treatise Inorganic and theoretical chemistry

By J. W. Mellor D. Sc

Volume V