

ХИМИЯ

Н. А. ШЛЕЗИНГЕР, И. Б. ФЕЙГЕЛЬСОН и А. И. СПИРЯГИНА

О РАСТВОРИМОСТИ БОРАТОВ НАТРИЯ В НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ NaCl В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОКИСЛОГО МАГНИЯ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 10 V 1938)

Открытие в 1934 г. Индерского месторождения боратов в западном Казахстане позволило выдвинуть ряд проблем как прикладного, так и геохимического и физико-химического характера.

Несмотря на разнообразие боратов в Индерском месторождении и их относительно большое количество, все же одно это месторождение, имеющее действительно промышленную ценность, не может удовлетворить потребности народного хозяйства СССР в боре, широко ныне применяющемся в ряде отраслей промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Поэтому естественно возникал вопрос о поисках новых месторождений бора, причем решение этой задачи должно было идти двумя путями; один путь—это непосредственное исследование рассолов различных соляных водоемов, и другой—лабораторное изучение ряда равновесных систем, без чего невозможно установить генезис боратов.

Так как большинство изученных боросодержащих рассолов соляных озер приближается по своему составу к морской воде⁽¹⁾, естественно было начать решение поставленной задачи с системы Mg, Na||Cl, SO₄, как наиболее близкой к природным условиям.

Классические исследования вант-Гоффа не дают полного освещения чрезвычайно сложных физико-химических процессов, протекающих при образовании в природе борнокислых соединений, а посему и нуждаются в продолжении и расширении, так как данная проблема является, повидимому, одной из сложнейших в этой области.

Мы поставили себе задачей выяснить растворимость тетраборнокислого натрия по линии Na₂Cl₂—MgSO₄ изотермы морской системы от XIII до XIV точки⁽²⁾ при $t = +35$ и $+50^\circ$ в присутствии различных количеств MgSO₄ в пределах концентраций его, встречающихся в рассолах соляных озер. Выбранные нами температуры $+35$ и $+50^\circ$ позволяют, во-первых, изучить систему в условиях, близких к природным ($t = +35^\circ$), а, во-вторых, изучить растворимость обеих гидратных форм Na₂B₄O₇, так как при $t = +35.5^\circ$ в растворах, насыщенных NaCl [как то установлено исследованиями вант-Гоффа⁽³⁾], Na₂B₄O₇ · 10 H₂O переходит в Na₂B₄O₇ · 5H₂O.

При данной температуре Na₂B₄O₇ содержит 10 молекул воды. Растворимость ее при $+35^\circ$ ⁽⁵⁾ 5.00%, т. е. на 1000 молекул воды приходится 4.57 молекулы Na₂B₄O₇.

В насыщенных растворах хлористого натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяется в значительно меньших количествах 1.60 молекулы, что составляет 35.03% ее растворимости в воде. Количество воды, приходящееся на одну молекулу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, в водных растворах равно 218.8 молекулы, а в растворах, насыщенных NaCl , 625.0 молекулам.

Таблица 1

Изотерма + 35°

№ раств.	Весовые проценты					Молек. соли на 1000 мол. воды			
	Удельн. вес	MgSO_4	NaCl	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Сумма солей	MgSO_4	Na_2Cl_2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Сумма молекул
1	—	—	—	5.00	5.00	—	—	4.57	4.57
2	1.2034	—	25.93	1.42	27.35	—	54.96	1.60	55.56
3	1.2199	1.34	25.05	2.14	28.53	2.79	53.97	2.66	59.42
4	1.2373	2.64	24.10	3.10	29.84	5.61	52.89	3.93	62.43
5	1.2512	3.82	23.17	3.76	30.75	8.22	51.52	4.83	64.57
6	1.2670	5.03	22.14	4.68	31.85	10.99	50.03	6.11	67.13
6	1.2834	6.00	20.92	5.83	32.75	13.29	47.91	7.71	68.91

В растворах, насыщенных NaCl и содержащих различные количества сернокислого магния, растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ повышается и при составе раствора (№ 4) 8.22 молекулы MgSO_4 , 51.52 молекулы Na_2Cl_2 превышает растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в воде, достигая 4.83 молекулы на 1000 молекул H_2O . Дальнейшее увеличение концентрации MgSO_4 в растворе еще более способствует растворимости $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, достигая 7.71 молекулы (раствор № 6).

Таким образом мы констатируем, что и в растворах, насыщенных поваренной солью, в присутствии сернокислого магния при $t = +35^\circ$, увеличивается растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2

Изотерма + 50°

№ раств.	Весовые проценты				На 1000 молекул воды			
	MgSO_4	NaCl	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Сумма солей	MgSO_4	Na_2Cl_2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Сумма молекул
1	1.51	24.38	3.75	29.64	3.19	53.36	4.74	61.29
2	4.15	22.27	4.32	30.74	8.92	49.52	5.55	63.99
3	7.02	20.65	4.69	32.36	15.46	47.01	6.17	68.64

При $+50^\circ$ мы встречаемся уже с другой гидратной формой— $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, причем констатируем, что и в этих условиях, как и при $t = +35^\circ$, растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в насыщенных растворах NaCl и одновременном присутствии MgSO_4 растет с увеличением концентрации последнего.

Таким образом следует принять это явление, как общее для обеих гидратных форм $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Необходимо отметить, что равновесие при $t = +50^\circ$ странным образом устанавливается гораздо медленнее, нежели при $t = +35^\circ$; здесь, очевидно, сказывается влияние $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сравнить найденную нами растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в насыщенных растворах NaCl в присутствии MgSO_4

с растворимостью ее в чистой воде мы не можем, так как в водных растворах при $t = +50^\circ$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ переходит в $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Данные изотерм $+35$ и $+50^\circ$ определенно показали нам, что растворимость обеих гидратных форм $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в насыщенных NaCl растворах в присутствии MgSO_4 увеличивается. Желая уточнить это явление, мы произвели ряд опытов по растворимости $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при $t = +35^\circ$ в присутствии одного только $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выяснив следующее:

1) Концентрация $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в растворах, далеко не насыщенных MgSO_4 , менее растворимости $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в воде (4.57 молекулы в воде и 4.05 молекулы в растворах в присутствии 2.35 молекулы MgSO_4).

2) Растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с ростом концентрации MgSO_4 в отсутствие NaCl (!) падает.

В ы в о д ы

1. Исследована растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при $t = +35^\circ$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при $t = +50^\circ$ в растворах, насыщенных NaCl , в присутствии возрастающих количеств MgSO_4 .

2. Растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в насыщенных NaCl растворах резко снижена.

3. В растворах, насыщенных NaCl , в присутствии различных количеств MgSO_4 растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ повышается до величины, превышающей ее растворимость в чистой воде.

4. Растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах MgSO_4 меньше, чем в чистой воде, а дальнейшее повышение количества MgSO_4 еще более снижает растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

5. Проведенное нами исследование дает возможность полагать, что и в природных условиях бораты натрия способны выщелачиваться растворами, содержащими одновременно поваренную соль и сернокислый магний. При позднейшем смешении водного потока с растворами, содержащими преимущественно NaCl и бедными MgSO_4 , растворенные бораты должны выпасть из раствора.

Научно-исследовательская
солевая станция.
Саратов.

Поступило
14 V 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Фейгельсон и А. А. Кожевникова, Сб. «Большая Эмба», II, 65—86 (1937). ² Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Карабугаз-сборник (1930). ³ Я. Г. вант-Гофф, Океанические соляные отложения, перевод А. В. Николаева, стр. 277—279 (1936). ⁴ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 669 (1923).