

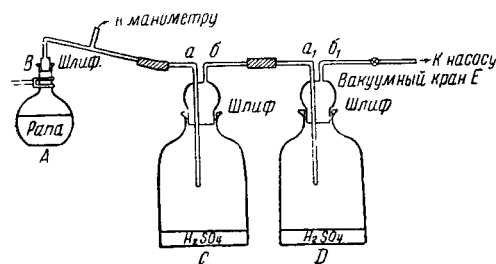
А. В. НИКОЛАЕВ и А. Г. ЧЕЛИЩЕВА

К ВОПРОСУ О ПЕРВИЧНОМ ВЫДЕЛЕНИИ БОРАТОВ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 14 IV 1940)

В Стассфурте в зоне карналлита встречаются желваки борацита. Учитывая очень малое содержание бора в морской воде [по Иенеке ⁽¹⁾ 0,00002 г В в 100 г], выпадения его солей следует ждать в последнюю стадию испарения морской воды. Так и считал Вант-Гофф ⁽²⁾, а вслед за ним и Иенеке ⁽¹⁾. Ниже мы приводим нашу попытку экспериментально осветить хоть в какой-нибудь мере этот сложный вопрос. Испарение морской воды громоздко, и так как мы рассчитывали получить садку боратов в эвтонике или вблизи нее, где все растворы очень сближаются по составу, было решено провести опыты изотермического испарения индерской рапы с повышенным содержанием B_2O_3 . Но все же, чтобы получить заметное количество эвтоники,

нам необходимо было испарить около 15 л. Простое испарение в условиях изотермической комнаты особенно затруднено для концентрированных рап, которые как раз нас и интересовали. Это заставило нас разработать новую методику. Мы ее назвали методом изотермического кипения в вакууме.



Изотермические условия нам необходимы, чтобы иметь возможность опереться на диаграмму Вант-Гоффа (K^+ , Na^+ , $Mg^{++} \parallel SO_4^-, Cl^-$ и вода). Но при испарении раствора упругость пара падает, и поэтому длительное его кипение при одной температуре возможно лишь в хорошем вакууме. Ввиду большой длительности опыта (несколько месяцев) нам казалось нецелесообразным, а практически и невозможным поддерживать кипение при постоянной откачке. Наличие хорошей водопоглощающей системы (например, крепкая серная кислота) делает это принципиально возможным. Прибор изображен на фигуре.

В качестве нагревателя был применен водяной термостат с терморегуляцией. Температура его была выбрана в 25° , в частности, чтобы избежать потерь борной кислоты при испарении. Рассол помещался в колбу (см. фигуру, A), которая с помощью стеклянной трубки на шлифе B и каучука соединяется с водопоглотительными сосудами C и D. Поворотом крана E аппарат соединялся с масляным насосом. Обычно через 2—3 м. начиналось обильное выделение пузырьков воздуха, а через 7—10 мин. рассол закипал.

Состав жидких фаз при испарении рассола оз. Индер

№ исх.	Удельный вес	B ₂ O ₃	Щелоч. (в HCO ₃)	Cl	SO ₄	Ca	Mg	K	Сухой остаток	Ca(HCO ₃) ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	KCl	NaCl	n MgO · m B ₂ O ₃	Сумма
1	1,20	0,056	0,09	45,05	0,46	0,08	0,99	0,84	25,16	0,11	0,19	0,41	3,55	1,60	19,20	0,08	25,14
2	1,25	0,24	0,18	48,38	1,13	0,03	4,07	3,65	30,64	0,24	—	1,42	14,75	6,96	6,74	0,36	30,47
3	1,29	0,40	0,28	20,85	1,77	—	6,72	1,95	32,46	—	—	2,22	24,34	3,72	1,58	0,58	32,42
4	1,34	0,71	0,49	23,90	2,90	—	9,16	0,13	37,55	—	—	3,63	32,00	0,25	0,25	1,02	37,16
5	1,35	1,04	0,73	24,83	2,36	—	9,53	0,11	38,44	—	—	2,96	33,15	0,21	0,21	1,72	38,25
6	1,36	1,45	0,98	24,57	2,70	—	9,52	0,07	38,91	—	—	3,38	33,20	0,13	0,13	2,01	38,35
7	1,38	2,65	1,75	24,10	3,30	—	9,59	0,08	40,08	—	—	4,13	32,15	0,15	0,15	4,05	40,63
8	Не опр.	4,00	2,62	23,03	3,66	—	9,65	0,08	40,83	—	—	4,60	30,90	0,17	0,17	5,32	41,16

Состав твердых фаз

2	тв+ж	0,03	0,02	55,44	1,03	0,38	0,45	0,58	—	—	1,45	—	—	0,25	98,3	—	100
2	тврд.	—	—	53,13	0,90	0,37	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	тв+ж	0,10	0,30	46,18	1,12	0,30	1,86	9,35	—	—	4,29	—	0,91	21,9	75,9	—	100
3	тврд.	—	—	40,97	0,68	0,30	0,18	8,86	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	тв+ж	0,14	—	31,86	0,57	—	8,12	9,64	Карналита 95,5%, бишофита 4,4% и 0,1% NaCl.								
4	тврд.	—	—	27,16	—	—	6,32	9,61									
5	тв+ж	0,31	0,24	34,72	2,15	—	11,21	0,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	тврд.	—	—	24,60	1,42	—	8,37	0,95	—	—	—	5,0	87,4	5,1	2,5	—	100
7	тв+ж	0,69	0,44	32,55	1,05	—	11,72	0,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	тврд.	—	—	26,28	0,20	—	9,22	0,08	—	—	—	0,57	98,9	0,4	—	—	100
8	тв+ж	0,70	0,50	33,88	1,41	—	12,41	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	тврд.	—	—	29,85	0,77	—	10,7	0,06	—	—	—	2,4	97,3	0,3	—	—	100

503
Примечание: Расчет твердых фаз сделан путем вычитания заключенной в них рапы. О количестве рапы судилось по содержанию B₂O₃.

После 12—15-минутной откачки аппарат поворотом крана *E* отъединялся от насоса; кипение же рассола продолжалось часто в течение 24 часов. Обычно на следующее утро приливалось еще 200—300 мл раствора, и повторялись все указанные выше операции.

Выше приводим таблицу анализов жидкой и твердой фазы. Пересчет на соли первых трех анализов не представляет трудностей и может быть сделан по обычной схеме. Но уже с 4-й точкой положение усложняется из-за заметного содержания B_2O_3 (0,71%). Как видно, щелочность рапы очень велика, и потому принять свободную борную кислоту затруднительно. Это не удастся сделать из-за избытка катионов над суммой SO_4^{2-} и Cl^- , что не позволяет также получить натрий по разности. Удаление же всего Na невозможно, поэтому при пересчете на соли мы его принимали для очень концентрированных рап в тех же весовых количествах, что и KCl (около 0,15%). Остаток хлора связывали с магнием; SO_4^{2-} — тоже с магнием. Избыточный магний считали относящимся к B_2O_3 и потому его пересчитывали на MgO . Как видно из таблицы, при нашем способе пересчета на соли совпадение между суммой солей и определенным опытно сухим остатком вполне удовлетворительно. Щелочность в 2,62% (в HCO_3^-) является прекрасным доказательством наличия в рапе малодиссоциированной кислоты, почему и титруются основания, с ней связанные.

Большое содержание борной кислоты (около 8% H_3BO_3) в рассоле без выпадения ее в осадок даже в присутствии Mg может быть объяснено только образованием комплекса внутри раствора. Действительно, мы должны ожидать, что выпадать будет борацит, ибо кроме Mg почти не осталось других катионов, а борацит можно рассматривать, как двойную соль магниевого бората с хлористым магнием.

Третьим важным выводом является возможность добычи борной кислоты из рассола Индера. Его легко сконцентрировать в бассейнах в 25—30 раз с побочным получением калийных солей и брома; имея около 2—3% борной кислоты, возможно будет ее извлечь различными путями.

Четвертым, не менее существенным выводом будет то, что первичная садка боратов может появиться только при испарении эвтоники. Поэтому только те калийные залежи могут дать при размыве борные отложения, которые содержат всю гамму солей, получаемую при испарении морской воды, вплоть до эвтоники. Учитывая трудность испарения таких растворов в природных условиях, можно понять, почему должны быть относительно редки такие месторождения, как Индерское.

Пятое следствие заключается в том, что пятерная система Вант-Гоффа (K^+ , Mg^{2+} , $Na^+ \parallel SO_4^{2-}$, Cl^-) вблизи эвтоники при испарении морской воды превращается в шестерную. Очевидно, что раз бораты не садятся при 8% борной кислоты, то если даже в эвтонике при испарении морской воды вначале будет меньше H_3BO_3 , она в дальнейшем должна накопиться выше этого предела (8%), иначе борацит не сможет выпасть. Отсюда вытекает, что появление нового компонента как-то должно сказаться на поведении раствора.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
4 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Jenecke, Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager, Braunschweig (1915). ² Я. Вант-Гофф, Океанические соляные отложения (1936).