

А. В. НИКОЛАЕВ и А. Г. ЧЕЛИЩЕВА

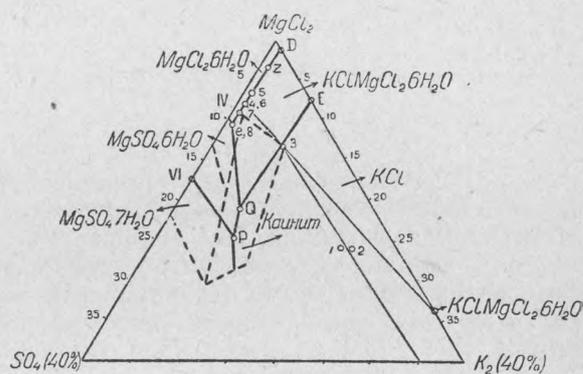
К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ИСПАРЕНИЕ
ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ

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

Нанесем на диаграмму Вант-Гоффа составы наших рассолов (см. статью «К вопросу о первичном выделении боратов из морской воды»). Графические коэффициенты по Иенке округлены до полумолекулы.

Таблица 1
Графические коэффициенты по Иенке

№	$K_2(x)$	$Mg(y)$	SO_4 (100-x-y)
1	20	74	6
2	21	74	5
3	8	86	6
4	0,5	92	7,5
5	0,5	93,5	6
6	0,5	92,5	7
7	0,5	91,5	8
8	0,5	90,5	9
e*	0,5	90,0	9,5



Фиг. 1.

Графическое изображение пути кристаллизации см. на фиг. 1.

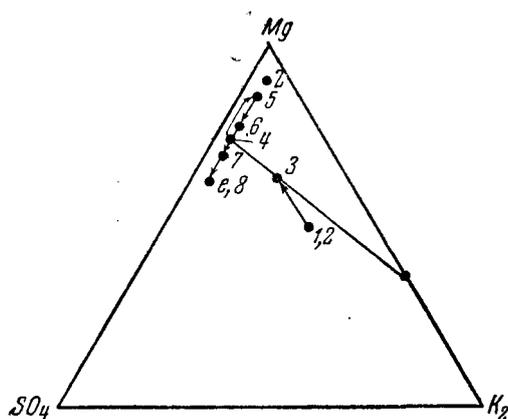
Исходный рассол, любезно доставленный нам Индерборстроем, представляет собой не поверхностную рапу, а подозерный рассол, расположенный среди толщи солей. Он очень близок к насыщению, но садить поваренную соль все же начинал только после 15 мин. кипения.

Как видно из таблицы (см. выше), 2-й раствор только что начал садить хлористый калий, конечно, вместе с NaCl. Растворы промежуточного состава между исходным и 2-м должны выделять при испарении поваренную соль. Раствор 3-й лежит как раз на линии совместной кристаллизации карналлита и KCl (и NaCl). Нахождение его точно на луче выпадения KCl, соединяющем со 2-м раствором, показывает, что никаких других солей (кроме KCl и NaCl) не выпадало. По исследованиям акад. Н. С. Курнакова и В. И. Николаева (1) линия QE диаграммы Вант-Гоффа сохраняется независимо от того, изучают ли ее в природных условиях или в лаборатории. Получение точки на этой же линии нашим методом изотермического кипения показывает его пригодность для изучения лучей испарения.

* Точка e (эвтоника) по данным акад. Н. С. Курнакова и В. И. Николаева (1).

На линии QE происходит превращение хлористого калия в карналлит под влиянием раствора; когда весь KCl будет переработан, фигуративная точка раствора должна перейти в поле карналлита и двигаться по лучу, исходящему из точки, отвечающей его составу (фиг. 2). Это доказано в работе акад. Н. С. Курнакова и И. Н. Лепешкова⁽²⁾. У нас это подтверждается тем, что точки 4 и 3 лежат точно на луче, исходящем из полюса карналлита. В твердой фазе точки 4 появляются помимо карналлита и хлористый магний (бишофит).

Ниже приводим графические коэффициенты по Иенеке для рассолов Индера, полученные акад. Н. С. Курнаковым и И. Н. Лепешковым⁽²⁾.



Фиг. 2.

Таблица 2

№	K_2 (x)	Mg (y)	SO_4 (100-x-y)	Гра- дусы Боме
I	21,468	74,112	4,425	24
II	21,223	78,158	5,619	26,5
III	18,423	76,12	5,562	28,5
IV	11,363	83,35	5,298	30,5
V	6,03	86,76	7,23	32,1
VI	4,72	88,29	6,29	33
VII	0,22	91,88	7,93	38,5

При сравнении этих данных с нашими видно, что ряд точек (наши точки 1, 2 и 4 и I, II и VII) совпадает, а ход испарения в

целом совершенно аналогичен. Твердые фазы нашей точки 4 и VII точки табл. 2 также оказались аналогичными (карналлит и бишофит). Можно считать по данным акад. Н. С. Курнакова и И. Н. Лепешкова и нашим, что садка сернокислого магния должна начаться при дальнейшем концентрировании. Акад. Н. С. Курнаков и И. Н. Лепешков при последующем испарении получили эвтонику Вант-Гоффа (см. их табл. 4 на стр. 51 и фиг. 4, стр. 53). В твердой фазе должен уже появиться сернокислый магний. Наша точка 5 подтверждает оба утверждения названных выше авторов. Она смещена к эвтонике Вант-Гоффа (см. фиг. 2), и в твердой фазе появился сернокислый магний (см. выше на стр. 505 табл. 1). От эвтоники Вант-Гоффа ($Mg=95$; $SO_4=4,5$; $K_2=0,5$) точка 5-я отстоит недалеко, поэтому казалось бы, что дальнейшее испарение позволит ее достичь. Но оказалось, что точка 6 сдвинута обратно к точке 4-й (см. схему 2). Точки 7 и 8 уже находятся на пути и достигают эвтоники «солнечной диаграммы».

Естественно было предположить, что для точки 5 неправильно определена серная кислота. Анализ был повторен и дал ту же величину SO_4 , а именно 2,40%. Она меньше, чем у точек 4-й (2,90%) и 6-й (2,70%), что также очень важно: нельзя сдвиг точки 5 вверх объяснить ее пересыщением. Движение вниз для точек 6, 7 и 8 сопровождается выделением $MgSO_4$, как показывают анализ твердых фаз и расчеты по коэффициенту испарения. Это делает маловероятным допущение, что все последующие жидкие фазы пересыщены $MgSO_4$, т. е. по отношению к соли, находящейся на дне. Необходимо обратить также внимание, что в точке 6 в твердой фазе есть $MgSO_4$, а в рядом с ней расположенной точке 4 его нет. Таким образом движение от точки 5 вниз идет по другой линии совместной кристаллизации, т. е. уже в шестерной системе. Другими словами, все отличие эвто-

ники Вант-Гоффа и «солнечной диаграммы» акад. Н. С. Курнакова и В. И. Николаева можно было бы приписать наличию ранее неучитываемой борной кислоты. Но из этого предположения естественно следует, что наши точки должны находиться вблизи или совпадать с эвтоникой «солнечной диаграммы».

Как отмечалось выше, 7-я точка уже лежит на пути, а 8-я по графическим коэффициентам совпадает с эвтоникой, полученной акад. Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым (см. фиг. 2 и табл. 1).

Однако, если сравнить состав нашего восьмого рассола с указанной эвтоникой, то хотя соотношение солей (т. е. графические коэффициенты) будет одно и то же, абсолютное количество их заметно разнится.

Таблица 3

№	Точка	* Состав в %					
		Mg	MgCl ₂	KCl	NaCl	Σ солей	Σ солей + + n MgO и B ₂ O ₃
1	8, фиг. 1	4,60	30,90	0,17	0,17	35,84	41,16
2	30 (e) академика Н. С. Курна- кова и В. И. Ни- колаева	5,06	32,27	0,17	0,16	37,74	—
3	Точка 8, пере- считанная (см. текст)	4,86	32,6	0,18	0,18	37,82	—

Этот факт, безусловно, очень любопытен и связан с наличием B₂O₃ в рапе Индера. По изложенному выше наш раствор приближается уже к эвтонике шестерной системы, где содержание магниевых, калийных и натриевых солей меньше, чем в эвтонике пятерной системы, но зато из-за наличия B₂O₃ общая сумма солей на 3,5% больше.

Любопытен пересчет состава нашего 8-го рассола, если принять, что борная кислота как бы отсутствует, и концентрации MgCl₂, MgSO₄, KCl и NaCl отнесены к тому количеству воды, которое фактически имеется в 100 г этого рассола (100—41,16=58,84 г). Он приведен в третьей графе табл. 3 и, как видно, очень близко совпадает с точкой e «солнечной диаграммы». Другими словами, nMgO·mB₂O₃ можно рассматривать как неактивную прибавку, нечто вроде инертного наполнителя. Этого и следовало ждать, учитывая малую склонность к гидратации у боратов по сравнению с MgCl₂.

Возможно также, что наш раствор пересыщен борной кислотой, но это ни в какой мере не умаляет значения установленного нами факта.

К сожалению, 7-го раствора мы получили всего 27 г, хотя исходили из 15 л индерской рапы. Поэтому дальнейшее испарение 8-го раствора для нас оказалось невозможным, несмотря на его несомненный интерес. Все же можно утверждать, что наши опыты подтвердили, что первичным боратом будет борацит, и показали, что он будет садиться при испарении эвтоники шестерной системы.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
4 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Акад. Н. С. Курнаков и В. И. Николаев, Изв. сектора физ.-хим. анализа, X, 333. ² Акад. Н. С. Курнаков и И. Н. Лепешков, Сб. «Бор и калий», 40—58 (1935).