ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МЕТАБОРИТА И САССОЛИНА В ВОДЯНОМ ПАРУ ПРИ 155°С

Николаева И.Ю., Бычков А.Ю.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет
bychkow@geol.msu.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проекта 00-05-64266)
Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)′2002
URL: *http: //www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#hydroterm-12*

Эксперименты проводились при температуре 155°С и давлении до давления насыщенного пара воды. В опытах использовалась облегченные титановые автоклавы объемом 33-41 мл. Автоклавы закрывались раздавливанием фторопластовой прокладки через обтюратор. Для избежания неконтролируемой перегонки из-за возникновения градиентов температуры по контуру автоклава, автоклавы помещались в специальный медный контейнер, заполненный песком. Давление в опыте определялось количеством воды, вводимой в автоклав. Автоклавы выдерживались в воздушном термостате СНОЛ-3,5 с точностью задания температуры ±1°С. Опыты проводились в течение 7 суток.

Борная кислота помещалась в титановую ампулу и взвешивалась. Далее ампула на держателе помещалась в автоклав. Перед началом опыта пустой автоклав с внесенной ампулой взвешивался на аналитических лабораторных весах. После взвешивания в автоклав добавлялась вода при помощи микробюретки, затем он закручивался и снова взвешивался, то есть проводился весовой контроль количества вводимой воды. Далее автоклав помещался в предварительно нагретую печь. Бор, перенесенный в газовую фазу, осаждается в процессе закалки на стенки автоклава в виде маленьких кристаллов борной кислоты. Закалка проводилась остыванием на воздухе в течение 30-40 минут, после чего автоклав раскручивался. Ампулы с оставшимся веществом помещались в эксикатор для просушки. Автоклавы заполнялись водой, не содержащей CO_2, смывы доводились до объема 50 см^3 и переливались в пластиковые баночки.

Количество перенесенного бора контролировалось весовым методом. Во всех случаях масса после опыта почти соответствовала ожидаемой массе для борной кислоты, с учетом потери в газ. Вместе с тем, метод потери массы систематически завышает значение. Это может быть объяснено присутствием небольших количеств метаборной кислоты в ампулах. При 155°С всегда фиксировалась борная кислота.

Давление воды в опытах было рассчитано по программе "H2O" [1], исходя из мольного объема воды в автоклаве. Полученные объемные концентрации бора в эксперименте приведены на рис.1. При 155°С при низких давлениях воды наблюдается понижение концентрации, но затем, при давлении воды больше 2 бар происходит ее резкое повышение.

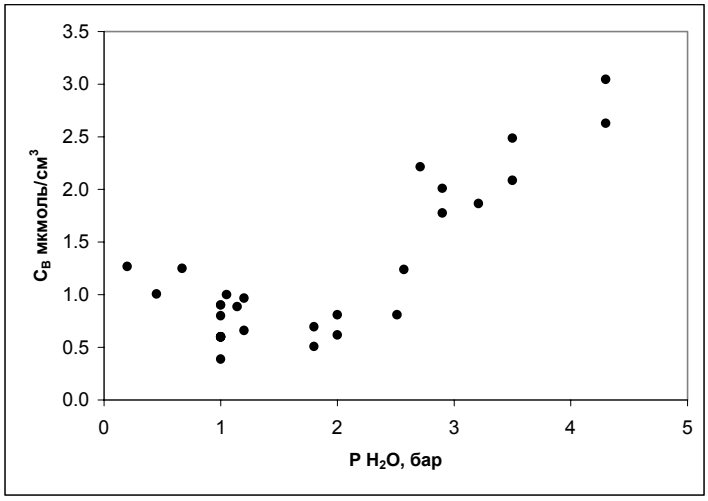

Рис. 1. Зависимость объемной концентрации бора в газовой фазе от парциального давления воды для 155°С

Интерпретация растворимости борной кислоты может быть проведена, если рассмотреть зависимость мольной доли компонента от давления воды в логарифмических координатах. Метод основан на представлении константы реакции сольватации:

$mA(тв)+nH_2O(г) = A_m(H_2O)_n(г)$ $\lg K = \lg P_{Am(H2O)} n - n \lg PH2O$

где n – сольватное число, m – ядерность (степень полимеризации).

Выражая концентрацию комплекса через мольную долю, получаем:

$\lg X_{Am} = \lg K-(n-1)\lg P_{H2O}$

При отсутствии сольватации перенос компонента не зависит от давления воды, в случае сольватации мы можем наблюдать увеличение количества перенесенного бора при увеличении давления воды.

Неожиданностью для нас оказалось уменьшение растворимости борной кислоты при низких давлениях воды. Это может быть объяснено только тем, что в газовой фазе преобладает менее гидратированная форма, чем борная кислота. Соответственно реакцию можно записать как:

$H_3BO_{3(тв)} = HBO_{2(г)}+H_2O(г)$

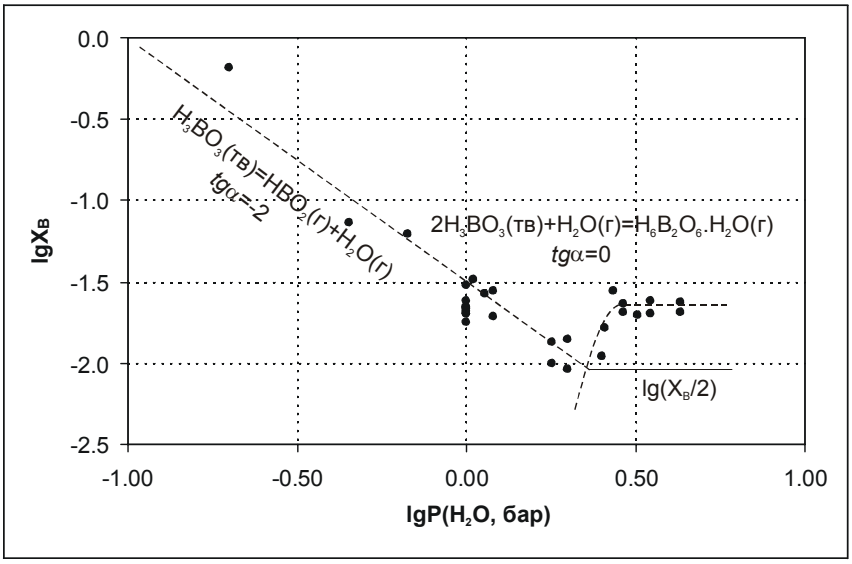

Рис. 2. Зависимость мольной доли бора в газовой фазе от парциального давления воды для 155ºС в логарифмических координатах

Эта реакция подтверждается тем, что в логарифмических координатах наши точки удовлетворительно ложатся на наклон -2 (рис. 2). Сопоставляя растворимости с данными по константе распределения бора между жидкостью и газом, Стырикович и др. [2] показали хорошую сходимость.

Но при высоких давлениях воды растворимость борной кислоты резко возрастает. Причем в логарифмических координатах наблюдается "ступенька", поскольку средняя мольная доля бора в этих опытах ровно в 2 раза больше, чем должно быть в точке, где парциальные давления двух форм равны. Только одно объяснение есть у этого факта - образование гидратированного полимера типа:

$2H_3BO_{3(тв)} +H_2O(г) = H_6B_2O_6(H_2O)_{(г)}$

Стремление бора к полимеризации в плотных растворах хорошо известно [3]. Для газов при низких давлениях масс-спектрометрически обнаружены полимеры типа: $(H_3BO_3)_n$, $(HBO_2)_n$ [4]. Так что в наших результатах нет ничего удивительного.

Литература

1. *Kestin J., Sengers J.V., Kamgar-Parsi B., Levelt Sengers J.M.H.* Termophisycal Properties of Fluid H_2O // J. of Physical Chemical Reference Data, 1984. V.13. N 1. P.175-183.
2. *Стырикович М.А., Цхвирашвили Д.Г., Небиеридзе Д.П.* Исследование растворимости борной кислоты в насыщенном водяном паре // Докл. АН СССР, 1960. Т.134. №3. С.615-617.
3. *Горбов А.Ф.* Геохимия бора // Л.: Недра. 1976. 207 с.
4. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов // М.: Наука, 1997. 540 с.