

## Исследование морских водорослей приморской области в целях промышленного получения из них иода и калийных солей.

Иод был открыт в 1812 году при следующих обстоятельствах. Француз Куртуа (Courtois), владелец селитряного завода в Париже, заметил, что железные котлы (заторники), в которых перерабатывалась азотнокислая известь на калийную селитру при помощи вытяжки из золы морских водорослей, очень быстро портились, разъедались. Куртуа просил Гей-Люсака узнать причину. Гей-Люсак энергично взялся за исследование вытяжки из золы морских водорослей и открыл неизвестный до того времени элемент, которому он дал название «иод» от греческого слова—*ιωδης*—цвет фиалок, потому что пары этого элемента были яркого фиолетового цвета. Гей-люсак объяснил разъедание стенок железных котлов присутствием в солях морских водорослей солей иода. Таким образом был открыт новый элемент—иод, которому в будущем пришлось сыграть немаловажную роль в медицине. Иод, его соли и препараты с течением времени во врачебной практике приобрели на столько большое значение, что в данное время, пожалуй, ни один врач, и особенно—хирург, не может обойтись без них.

Иод принадлежит к группе галогенов и, как аналог брома и хлора, обладая большим сродством к другим телам, в свободном виде в природе не встречается. Соли же иода очень распространены в природе, но в таком незначительном количестве, что иногда их даже трудно обнаружить. Морская вода иода содержит больше, чем земная кора, но все же это количество настолько ничтожно, что получать иод не представляется экономически возможным. Некоторые виды водорослей, покрывающих дно морей, являются как бы аккумуляторами для солей иода в морской воде, и зола этих водорослей является источником практического получения больших количеств иода.

В сороковых годах прошлого столетия на берегах северной Франции и Шотландии уже существовала довольно крупная фабричная промышленность для добывания иода из золы морских водорослей. Но с течением времени, лет 40—50 тому назад, был найден новый источник для получения иода—это маточный раствор при получении селитры в Чили. По анализу Landbeinà маточный раствор содержит:  $\text{NaNO}_3$ —28%,  $\text{NaCl}$ —11%,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —3%,  $\text{MgSO}_4$ — $3\frac{2}{3}$ ,  $\text{NaIO}_3$ —22% и 33% воды, между тем как зола морских водорослей содержит иода от 1% до 2,5% и очень редко до 3%. Отсюда понятно, что Чилийский иод очень скоро своим количеством и дешевизной погубил почти всю иодовую промышленность; так, из 14 английских заводов существуют в данное время только три<sup>1)</sup>.

В настоящее время существует два источника получения иода: зола различных морских водорослей, содержащих иод, и маточные растворы чилийской селитры.

Морские водоросли, содержащие иод (содержание иода дано в ‰ на сухую водоросль)<sup>2)</sup>:

- |                        |           |
|------------------------|-----------|
| 1) <i>Fucus Filum</i>  | — 0,0894‰ |
| 2) „ <i>digitatus</i>  | — 0,135‰  |
| 3) „ <i>sacharinus</i> | — 0,23‰   |

<sup>1)</sup> Промышленность и Техника. VII том, стр. 359.

<sup>2)</sup> Gmelin—Krayts. B. I. Abt. 2, Seite 289.

- 4) *Eucus nodosus* — очень мало  
 5) " *vesiculosus* — 0,001<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
 6) " *Saccatus* — 0,124<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
 7) " *Lorcus* — следы  
 8) " *Siliquosus* — 0,142<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Помимо этого содержит иод также и *Fucus cartilagineus*, *membranaceus*, *rubens* и *palmatus*; *Laminaria*, *Fucus serratus* и многие другие. Из перечисленных водорослей промышленное значение имеют только 4—*Fucus Saccharinus* (0,23), *F. siliquosus* (0,142), *F. digitatus* (0,135) и *F. Saccatus* (0,124). По данным профессора агрономической академии в Сапоро (Япония) Индо Кичисабуро<sup>1)</sup> иод содержит *Fucus vesiculosus* (0,043<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *F. nodosus* (0,066<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *F. serratus* (0,157<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) и *Laminaria digitata* (0,574<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). Индо Кичисабуро утверждает, что из водорослей, находящихся вблизи Японских морей (Охотское, Японское, Берингово и друг.) содержат иод только виды *Laminaria* и *Fucus*, остальные иода не содержат. По данным Stanford'a<sup>2)</sup> следующие водоросли содержат иод: *Laminaria digitata* (0,4535<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *L. sacharina* (0,2794<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *Fucus Serratus* (0,0836<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *F. nodosus* (0,0572<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *F. vesiculosus* (0,0297<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *Zostera maritima* (0,0457<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *Rhodomella pinnostroides* (0,0378<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *Hyderix siliquosa* (0,2131<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *Chordaria flagelliformis* (0,2810<sup>0</sup>/<sub>0</sub>).

По исследованию автора данной статьи многие озера Сибири содержат иод (Шира, Карачи, Плотбищенское и друг.), но в таком ничтожном количестве, что его можно доказать только качественно, выпарив 50 литров воды. В. А. Баладина в 1899 году исследовала воду Плотбищенского озера и нашла, что в литре воды содержится 0,234 миллиграмма иода<sup>3)</sup>.

В 1917 году проф. Тищенко предложил мне повторить исследование воды Плотбищенского озера, что мною и было сделано. Вода содержала ничтожнейшие следы иода, которые удалось доказать только качественно, выпарив 50 литров воды. Мною были исследованы и водоросли некоторых сибирских озер, в том числе и Плотбищенского, но иода в них не оказалось.

Россия до войны 1914 года получала иод исключительно из Германии, с закрытием же границ прекратился и ввоз к нам иода и его солей. Переселенческое Управление снабжало медикаментами и галеновыми препаратами как свои пункты, так и частные аптеки почти по всей Сибири, и, чтобы развить это дело шире, оно решило поставить целый ряд производств тех препаратов, которых нельзя было достать на рынке или которые были очень дороги. С этой целью оно устраивает в Томске химико-фармацевтическую лабораторию, заведывание и руководство которой поручает автору данной статьи.

Недостаток иода и его препаратов заставляет Переселенческое Управление обратить особое внимание на этот вопрос, и оно поручает мне, как заведывающему лабораторией, исследовать в этом направлении побережье Приморской области. В конце 1914 года я приступил к исследованию.

В Приморской области с давних времен китайцы и местные жители ловили в большом количестве пищевую морскую капусту, которую они отправляли в Китай. Эту капусту скупало Владивостокское Переселенческое Управление и присылало мне. Всего для исследования в течение шести месяцев 1915 года я получил одновременно 8 партий капусты. Присланные образцы капусты, по определению проф. Сапожникова, были *Laminaria Sacharina*.

<sup>1)</sup> Врачебная Газета № 27, 1915 г., 512 стр.

<sup>2)</sup> Выдержки из книги Индо Кичисабуро, изд. 1910 г., Politech. Journal—226,89.

<sup>3)</sup> В. А. Баладина Юрьев. 1910 г. «Химический анализ Плотбищенского озера близ города Енисейска Восточной Сибири».

Исследование названных водорослей производилось сообразно ниже изложенному. Навеска в 500 гр. воздушно-сухой капусты сжигалась в муфеле на железной чашке при температуре темнокрасного каления; сжигание велось до побеления золы. Затем последняя возможно полно выщелачивалась водой, вода выпаривалась на водяной бане и полученные сухие соли анализировались. Параллельно велась другая проба (контрольная): 100 гр. воздушно-сухой капусты хорошо измельчались в ступке, просеивались через мелкое сито, извлекались водой при кипячении. Затем раствор выпаривался до-суха, прокальвался до разложения органических веществ, сухой остаток растворялся в воде, отфильтровывался от нерастворимых частей. Раствор выпаривался, и полученные при этом соли анализировались только на содержание иода. Результаты анализов выражены в прилагаемой таблице № I. Зола рассчитана на воздушно-сухую капусту, соли—на золу.

Таблица анализов № I.

№ №	Зола.	Соли.	SO <sub>4</sub> '	Cl'	I'	K'	Na'	CO <sub>3</sub> '	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca'' Mg'' Br'	Контр. проба на I'
I	36,0	25,5	8,29	30,20	1,45	31,40	12,88	12,33	0,20	0,13	следы	1,45
II	25,0	16,3	9,48	24,54	0,22	21,96	23,14	20,34	0,16	0,20	"	0,22
III	30,0	21,0	7,31	33,21	0,95	32,76	14,23	11,05	0,20	0,15	"	0,96
IV	26,5	17,1	10,06	25,53	0,11	22,60	22,47	18,81	0,15	0,16	"	0,11
V	31,5	24,5	4,96	32,43	1,81	33,65	13,85	13,15	0,12	0,15	"	1,82
VI	28,2	20,5	6,79	33,30	1,09	32,84	14,25	11,28	0,13	0,12	"	1,09
VII	39,2	26,3	7,17	32,08	1,59	35,37	12,18	11,38	0,15	0,12	"	1,60
VIII	32,5	23,2	5,25	32,37	1,72	34,65	13,09	12,79	0,12	0,15	"	1,75

На основании полученных аналитических данных вероятный состав солей в золе морской капусты может быть представлен на таблице № I-а.

Таблица вероятного состава солей № I-а.

№ №	Зола.	Соли.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl	Na Cl	Na I	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg'' Ca'' Br'	Сумма.	Контр. проба на Na I.
I	36,0	25,5	15,02	52,80	8,35	1,60	21,78	0,20	0,13	следы	99,88	1,60
II	25,0	16,3	17,20	27,18	19,12	0,24	35,92	0,16	0,20	"	100,02	0,24
III	30,0	21,0	13,25	51,20	14,55	1,05	19,52	0,20	0,15	"	99,92	1,08
IV	26,5	17,1	18,25	27,50	20,49	0,12	33,22	0,15	0,16	"	99,89	0,13
V	31,5	24,5	9,00	56,50	9,12	2,00	23,23	0,12	0,15	"	100,12	2,01
VI	28,2	20,5	12,31	52,12	14,00	1,20	19,92	0,13	0,12	"	99,80	1,20
VII	39,2	26,3	12,80	56,75	8,37	1,75	20,10	0,15	0,12	"	100,04	1,77
VIII	32,5	23,2	9,50	58,00	7,87	1,90	22,60	0,12	0,15	"	100,14	1,96

Эти предварительные исследования показали, что зола морских водорослей Приморской Области представляет ценный материал, из которого можно получать в большом количестве серноокислый калий, хлористый калий и иод. Японцы давно получают иод и калийные соли из золы морской капусты и находят это экономически выгодным, несмотря на то, что их морская капуста содержит почти в двое меньше золы и солей, чем наша Приморская. Привожу данные проф. Индо Кичисабуро<sup>1)</sup>.

НАЗВАНИЕ ВОДОРОСЛЕЙ.	Кол-во золы в 100 частях сухого раст.	Окись калия K <sub>2</sub> O.	Окись натрия Na <sub>2</sub> O.	Окись кальция CaO.	Окись магния MgO.	Окись железа Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Окись фосфора P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	Окись серы SO <sub>3</sub> .	Окись кремния SiO <sub>2</sub> .	Хлор Cl.	Иод I.
<i>Fucus vesiculosus</i> . . . . .	13,89	15,2	24,5	9,8	7,2	0,3	1,4	28,2	1,3	15,2	0,31
<i>Fucus nodosus</i> . . . . .	14,51	10,1	26,6	12,8	10,9	0,3	1,5	26,7	1,2	12,2	0,46
<i>Fucus serratus</i> . . . . .	13,89	4,5	31,4	16,4	11,7	0,3	4,4	21,1	0,4	11,4	1,13
<i>Laminaria digitata</i> . . . . .	18,64	22,4	24,1	11,9	7,4	0,6	2,6	13,3	1,6	17,2	3,08

Дальнейшие исследования решено вести в двух направлениях: 1) детально исследовать морскую капусту и 2) на месте изучить способы ловли и сушки капусты и наметить место постройки иодового завода. Район был избран к северу от Владивостока до устья реки Амура. Удалось получить капусту из следующих мест: у острова Матвеева, у мыса Рекорд и у бухты Ченьювай—в трех местах: севернее, южнее и у самой бухты. Капуста поймана исключительно *Laminaria saccharina*, т. е. другие виды хотя и растут там, но в значительно меньшем количестве, и добывать их труднее в силу природных особенностей этих видов. Капусту ловили специалисты—китайцы и водолазы. Сушка капусты была применена самая примитивная—на берегу раскладывались водоросли на сухом песке. Сухую капусту связывали в пудовые тюки.

Сообразно с местом, глубиной и временем ловли, полученные водоросли можно распределить следующим образом:

№ I. Капуста куплена у китайцев к северу от бухты Ченьювай, поймана в конце мая на глубине 2—5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> сажень, высушена быстро на песке; растет в огромном количестве.

№ II. Капуста куплена в районе бухты Ченьювай, поймана в начале июля на глубине 4—5 саж.; растет в огромном количестве.

№ III. Капуста поймана водолазами и специалистами китайцами в середине июля на глубине 5—6<sup>1</sup>/<sub>2</sub> саж.: 1) у острова Матвеева, 2) у мыса Павловского, 3) у острова Сибирякова, 4) у острова Рекорд и у бухты Ченьювай в трех местах, 5) севернее, 6) южнее, 7) у самой бухты. Высушена на песке. Везде растет в огромном количестве.

№ IV. Капуста поймана в тех же местах в середине июля.

№ V. Капуста поймана в тех же местах в середине августа.

№ VI. Капуста поймана в тех же местах в середине сентября.

№ VII. Капуста поймана в тех же местах в начале октября.

№ VIII. Капуста поймана в середине августа у острова Сибирякова и у бухты Ченьювай.

№ I-a. Капуста, выброшенная морем у бухты Ченьювай в июне, подобрана в день шторма.

<sup>1)</sup> «Врачебная Газета» 1915 г., № 27, стр. 512.

№ II-а. Капуста, выброшенная морем у бухты Ченьювай в августе, взята на следующий день после шторма.

№ III-а. Капуста, выброшенная морем у бухты Ченьювай в сентябре, взята на следующий день после шторма.

Полный анализ каждого образца был сделан два раза и для таблицы взято среднее. №№ III, IV, V и VII имели по семи образцов; разница между отдельными анализами была очень мала и, чтобы избежать большого количества цифр, пришлось из семи анализов взять среднее и его привести. Результаты анализов даны в таблицах №№ II и II-а. Зола рассчитана на воздушно-сухую капусту, соли на—золу.

Таблица анализов № II.

№№	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I-а	II-а	III-а
Зола	37.0	39.0	39.0	36.5	31.5	32.1	36.4	28.8	30.0	27.7	26.5
Соли	26.4	26.0	26.0	26.0	26.0	24.0	31.5	20.6	12.5	13.5	12.5
SO <sub>4</sub> '	8.56	5.65	7.87	7.26	6.72	5.05	4.54	6.69	8.98	8.49	9.46
Cl'	29.35	33.26	32.57	31.64	32.24	32.80	37.00	33.44	25.53	27.53	27.31
K'	34.38	36.24	35.43	35.35	35.55	33.49	37.86	32.92	21.98	23.73	23.02
Na'	13.06	11.89	12.18	12.31	12.22	13.97	10.55	14.22	23.10	21.65	22.13
I'	1.30	1.27	1.39	1.52	1.65	1.73	1.28	1.18	0.21	0.29	0.34
CO <sub>3</sub> '	12.83	11.39	10.31	11.72	11.38	12.63	8.62	11.00	19.80	17.85	17.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.05	0.10	0.12	0.05	0.12	0.05	0.15	0.10	0.03	0.03
Si O <sub>2</sub>	0.22	0.20	0.12	0.25	0.15	0.18	0.28	0.30	0.13	0.28	0.17
Mg'' Ca'' Br'	следы	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Сумма	99.82	99.95	99.97	99.97	99.96	99.97	100.18	99.90	99.83	99.85	99.94

Таблица вероятного состава солей № II-а.

№№	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I-а	II-а	III-а
Зола	37.0	39.0	39.0	36.5	31.5	32.1	36.4	28.8	30.0	27.7	26.5
Соли	26.4	26.0	26.0	26.0	26.0	24.0	31.5	20.6	12.5	13.5	12.5
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.52	10.25	14.25	13.17	12.20	9.15	8.23	12.25	16.18	15.40	17.15
KCl	52.30	60.35	55.40	56.13	57.35	56.05	65.43	52.18	28.20	32.12	29.25
NaCl	7.37	7.50	10.25	8.15	8.17	10.12	9.45	14.20	20.12	20.15	22.12
NaI	1.64	1.50	1.65	1.80	1.95	2.05	1.52	1.40	0.25	0.35	0.40
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	22.65	20.10	18.20	20.35	20.09	22.30	15.22	19.42	34.95	31.52	30.82
SiO <sub>2</sub>	0.22	0.20	0.12	0.25	0.15	0.18	0.28	0.30	0.13	0.28	0.17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.05	0.10	0.12	0.05	0.12	0.05	0.15	0.10	0.03	0.03
Ca'' Mg'' Br'	следы	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Сумма	99.82	99.95	99.97	99.97	99.96	99.97	100.18	99.90	99.83	99.85	99.94

Сопоставляя полученные результаты анализа капусты пойманных в различное время и в различных местах за промежуток времени май—октябрь, можно сказать, что среднее содержание золы, считая на воздушно-сухую капусту, будет 35,03%, среднее содержание растворимых солей в золе—равно 25,09%, или, считая на золу, 73,90%. Содержание NaJ самое малое 1,40% приходится на молодую капусту. Начиная с июня, содержание NaJ в капусте возрастает, достигая максимума 2,05% в сентябре; далее опять понижается. Что же касается KCl и NaCl, то, видимо, здесь никакой зависимости найти невозможно, так как эти соли быстро выщелачиваются водой и, вероятно, содержание их находится в прямой зависимости от способа и времени сушки капусты. Что выщелачивание имеет место, это видно на таблице № II: анализы Ia, IIa, IIIa капуст, выброшенных морем и собранных в тот же и на следующий день; здесь капуста потеряла растворимых солей 13,1% в среднем, причем иодистых солей осталось около  $\frac{1}{5}$ , следовательно—потеря выразилась  $\frac{4}{5}$  первоначального количества. Выщелачивание солей K и J' можно объяснить двояко: или соли K сильнее солей Na диффундируют через органический скелет капусты, или соли не связаны с органическим скелетом капусты. При выщелачивании солей K и J' происходит кажущееся увеличение солей Na. В действительности же положение таково: соли натрия, может быть, остаются в прежнем количестве, может быть—даже немного выщелачиваются, а в процентном отношении, после ухода солей K и J', соли Na повышаются.

На основании произведенного исследования можно прийти к следующим выводам:

1) Капусту ловить можно с момента освобождения моря от льда до его замерзания.

2) Выброшенная морем капуста теряет половину всех солей и  $\frac{4}{5}$  солей иода в первый день после шторма.

3) Молодая капуста содержит иода немного меньше взрослой.

4) Максимум содержания иода в капусте приходится на сентябрь.

5) Содержание иода и солей в морской капусте не зависит от расстояния по берегу и от глубины, на которой она растет.

6) Кроме иода из золы морской капусты необходимо выделять и калийные соли. Хлористый калий в большом количестве идет для удобрения почвы, а сернокислый калий применяется в медицине.