

ГЕОХИМИЯ

В. А. СМЕРНОВ и Н. Х. АЙДИНЬЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

(Представлено академиком Ф. Ю. Левинсон-Лессингом 31 XII 1936)

В. Ф. Гиллебранд в своем известном руководстве «Applied inorganic analysis» пишет, что «в анализе горных пород ничто не доставляет столько забот химику и особенно минералогу и петрографу, как определение закиси железа». Нельзя не согласиться с этими словами Гиллебранда, так как несмотря на то, что химики со времени Митчерлиха усердно работали над изысканием безупречного метода определения закиси железа, тем не менее до сих пор мы не имеем способа, который давал бы полную гарантию точности определения, был бы удобен, не требовал бы сложной аппаратуры и был бы приложим во всех случаях, т. е. и в случае трудно разлагающихся силикатов. Все предложенные методы страдают тем или иным недостатком.

Наиболее точный из них и превосходный по замыслу метод Митчерлиха, состоящий в нагревании силиката с серной кислотой в стеклянных запаянных трубках при высокой температуре, неудобен во многих отношениях. Так, он требует: специальной печи для нагревания выше 200° С, стеклянных трубок из особо прочного стекла, не содержащего закиси железа, герметически закрывающейся стальной гильзы для нагревания трубок в парах бензина и эфира и большого умения обращаться со стеклом.

Он дает хорошие результаты в случае пород, легко разлагающихся серной кислотой, но трудно осуществим, когда силикат разлагается медленно и требует обязательного применения плавиковой кислоты.

Сверх этого он имеет еще и иные недостатки.

Метод Pratt'a, часто применяемый в лабораториях, основанный на нагревании горной породы в закрытом крышкой платиновом тигле с плавиковой и серной кислотами, не дает уверенности ни в полном устранении кислорода воздуха, ни в полном разложении породы, так как реакционная смесь не может быть перемешиваема, что безусловно необходимо. Кроме этого воздействие кислот продолжается очень короткое время (около 10 мин.), совершенно недостаточное даже в случае пород и минералов средней прочности.

Самая же слабая сторона этого способа состоит в том, что при нагревании на дне тигля нередко собирается осадок и плотно пристает к нему, вследствие чего происходят толчки, в результате которых часть вещества теряется. К недостаткам этого метода следует отнести еще необходимость

иметь дорогой платиновый тигель большой емкости (около 100 см³) и, не отходя, очень внимательно следить за операцией, а также трудность регулировать надлежащим образом нагревание тигля.

Методы Cooke'a и Treadwell'я и др., предложенные в последнее время, не отличаются особым удобством и рациональностью, так как они предусматривают наличие в лаборатории более или менее сложных приборов, которые обеспечивали бы до известной степени возможность перемешивания реакционной массы и полное вытеснение кислорода угольной кислотой. Но последнее условие даже в свинцовом аппарате Treadwell'я полностью не осуществляется, так как угольная кислота обыкновенно содержит некоторое, хотя и небольшое, количество воздуха, кислород которого оказывает свое действие при продолжительном нагревании.

В виду этого нами был разработан метод определения закиси железа в горных породах и минералах, отличающийся большим удобством и меньшей точностью, а также и некоторой долей оригинальности, так как для защиты реакционной смеси от окисления мы применили углеводороды, т. е. органические вещества, одно присутствие которых обыкновенно является причиной невозможности произвести определение закиси железа.

Употребление углеводородов для данной цели несколько однако не противоречит их химическим свойствам, ибо мы знаем, что многие из них в отношении кислот и окислителей весьма стойки и в условиях, в которых обыкновенно производится разложение силикатов (смесью плавиковой и серной кислоты), не претерпевают никаких изменений.

К таким углеводородам относятся жирные углеводороды или парафины, гидроароматические или нафтены и ароматические углеводороды.

Мы можем продолжительное время нагревать их с разведенными кислотами, и они не изменятся, также не изменятся они, если мы будем действовать на них разбавленными растворами марганцовокислого калия и других окислителей.

Если мы воспользуемся этими свойствами углеводородов и покроем реакционную смесь слоем их, толщиной в 2—3 мм, то мы создадим те же самые условия, какие должны получаться у нас при пропускании в аппарат тока CO₂, т. е. устраним вредное действие кислорода воздуха.

Такой защитный слой действительно прекрасно предохраняет смесь от окисления, и мы можем продолжительное время вести реакцию под слоем расплавленного парафина или какого-нибудь другого индифферентного углеводорода.

Произведенные нами опыты показали, что разложение силикатов под защитным слоем при нагревании на водяной бане протекает без всяких осложнений. Во всех наших опытах мы не замечали никаких нежелательных продуктов реакции углеводородов с кислотами, которые при последующем титровании хамелеоном оказывали бы вредное влияние.

В случае легко разлагающихся силикатов мы употребляли обыкновенно толуол, породы же более устойчивые мы нагревали под слоем расплавленного парафина.

Опыты производились нами следующим образом.

В небольшую платиновую чашку (диаметром 6 см) мы помещали смесь из 0.5 г тонкоизмельченной породы, 10 см³ серной кислоты (1 объем концентрированной H₂SO₄ и 1 объем H₂O) и 10 см³ 40% плавиковой кислоты. Смесь сейчас же покрывалась слоем толуола или же раствором парафина в толуоле и нагревалась при помешивании платиновым шпателем на водяной бане до полного разложения, на что требовалось обыкновенно от 1/4 до 1 часа в зависимости от степени прочности породы. По окон-

чании реакции смесь выливалась в 400 см³ воды, в которую опускалась также и чашка, и закись железа титровалась марганцовокислым калием в присутствии борной кислоты. В тех же самых условиях и с теми же самыми образцами породы мы производили определения и по методу Pratt'a.

Контрольные опыты с толуолом и парафином показали, что эти углеводороды ведут себя совершенно индифферентно в данных условиях, и вода окрашивается в розовый цвет от первой же капли хамелеона.

В прилагаемых таблицах приведены результаты параллельных опытов по определению закиси железа по методу Pratt'a и в присутствии углеводородов в некоторых горных породах и в гранате (альмандине).

Определение FeO в горных породах

Наименование горной породы	Навеска в г	KMnO ₄ в см ³		FeO по Pratt'у в %	FeO с толуолом в %	Разница в %
		По Pratt'у в тигле	С толуолом в чашке			
Змеевик № 63. Коллекция И. К. Астащенко	0.5	6.15	6.40	8.70	9.05	0.35
Гранодиорит № 408. Коллекция И. К. Астащенко	0.5	2.60	2.65	3.67	3.74	0.07
Кварцевая жильная порода № 405. Коллекция А. П. Лебедева	0.5	0.30	0.3	0.42	0.42	0
Порфирит № 9. Коллекция П. И. Лебедева . .	0.5	5.05	5.15	7.14	7.28	0.14
Сиенит № 75. Коллекция Н. И. Соустова	0.5	1.80	1.80	2.54	2.54	0

Определение FeO в альмандине по Pratt'у

№	Навеска в г	Нагрев. в мин.	KMnO ₄ в см ³	FeO в %
1	0.5	7	18.0	25.46
2	0.5	15	25.0	29.00

С толуолом и парафином

№	Навеска в г	Нагрев. в часах	KMnO ₄ в см ³	FeO в %
1	0.5	1	20.7	29.26
2	0.5	1	20.9	29.52
3	0.5	2	20.7	29.26

Общее количество железа в гранате равно 36.99% (Fe₂O₃).

Как видно из таблиц, наш способ по точности не уступает методу Pratt'a. В некоторых случаях он дает повышенные результаты, что следует приписать предохраняющему действию углеводородов.

Мы не сравнивали его с другими методами, так как они не представляют никаких существенных преимуществ. Метод Treadwell'я например дает при длительном нагревании даже пониженные результаты.

Особо следует отметить, что при углеводородном способе совершенно отпадает необходимость безотлучно присутствовать при производстве определения, потому что никаких толчков при нагревании не происходит. Большим плюсом является также возможность перемешивать смесь платиновым шпателем и наблюдать за ходом процесса через прозрачный слой углеводорода, что совершенно невозможно при других методах.

В дальнейшем мы предполагаем применить наш способ к анализу таких трудно разлагающихся силикатов, как турмалин и некоторые технические продукты. Для этого, вероятно, необходимо будет несколько изменить условия и вести нагревание не на водяной бане, а при более повышенной температуре, или же более продолжительное время, что вполне возможно, так как наши опыты с гранатом показали, что при нагревании в течение 1 часа и 2 час. никакой разницы в результатах не получается.

Петрографический институт
Академии Наук СССР.
Москва.

Поступило
31 XII 1936.