

И. В. БОРИСЕВИЧ

ТЕНЗИМЕТРИЯ ИСКУССТВЕННОГО ГИДРАРГИЛЛИТА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 17 III 1948)

В свое время акад. Д. С. Белянкин обратил внимание на сложный вид первого эндотермического эффекта на кривой нагревания трехводного гидрата глинозема.

Для выяснения этого явления К. М. Феодотьевым (1) был проделан ряд термических анализов параллельно синтезированного и природного минералов, с контролем получаемых после обезвоживания продуктов путем рентгеновского анализа.

В результате автор пришел к следующим выводам. Процесс диссоциации гиббсита протекает в три стадии: при температуре примерно 175° С выделяется около 0,5 мол. воды, чему соответствует первый перегиб кривой эндотермического максимума и происходит частичная перестройка гиббсита в бемит. До 200° выделяются остальные 1½ мол. воды, в результате чего остается одноводный гидрат глинозема. Последний обезвоживается постепенно; около 400° дегидратация заканчивается.

В 1947 г. в лаборатории экспериментальной минералогии Геологического института АН СССР, руководимой проф. Ф. В. Сыромятниковым, был установлен микротензиметр — прибор для обезвоживания минералов в вакууме. В качестве одного из объектов для определения константы прибора был взят искусственный гидраргиллит, синтезированный К. М. Феодотьевым. Обезвоживание в вакууме позволило несколько уточнить сложный характер упомянутого эндотермического эффекта.

Тензиметрический метод изучения гидратов имеет широкое распространение и является наиболее прецизионным термотензиметрическим методом (2). Применение его для малых навесок было описано Краусом и Шривером (3).

В видоизмененном Ф. В. Сыромятниковым виде микротензиметр представляет стеклянную трубку с двумя вакуумными кранами, между которыми впаян ртутный манометр. Один конец трубки присоединяется к вакуумному насосу, другой посредством шлифа соединяется с кварцевой пробиркой, выдвигающейся своим запаянным концом в трубчатую печь. В кварцевую пробирку помещается маленькая платиновая лодочка с испытуемым веществом.

Контроль температуры осуществляется платино-платино-родиевой термопарой, впаянной в прибор.

Перед началом опыта из прибора эвакуируется воздух до возможного разрежения (0,2 мм рт. ст. в данном случае). Нагревание вещества ведется ступенчатым повышением температуры печи с задержками через любые интервалы. Количество выделяющегося пара вычисляется по его упругости, регистрируемой вакуумметром.

Методом повторных откачек, т. е. периодической отгонкой пара в известный объем до установления равновесия, определяется количество выделяющейся воды при данной температуре.

Полученные результаты могут быть изображены в виде изобар и изотерм.

Размер навески испытуемого вещества лимитируется состоянием насыщения паров при данном объеме прибора и при данном содержании воды в минерале. Для объема тензиметра в 5 см³ мы применяем навески, не превышающие 3—4 мг.

Возможность производить обезвоживание из столь малых навесок делает этот метод весьма ценным при исследовании тех или иных редких минералов. Время, нужное для одного определения, колеблется в пределах 2—4 час. в зависимости от желаемого количества промежуточных точек.

Из значительного числа опытов было установлено, что температурные точки эндотермических эффектов тяготеют к таковым, полученным путем обычного обезвоживания.

Кривая обезвоживания искусственного гидраргиллита изображена на рис. 1. Материалом для опыта служил

препарат, приготовленный К. М. Феодотьевым (1). Навеска составляла 1,415 мг; продолжительность обезвоживания — около 3 час.

Как следует из рис. 1, выделение воды начинается при 190° и до 210° из минерала уходит около 29% воды.

Получающийся при этом одноводный гидрат при дальнейшем нагревании теряет ступенчато еще небольшое количество воды, и при 460° обезвоживание заканчивается потерей последних 5% воды. Общий ход кривой совпадает с данными обезвоживания, полученными К. М. Феодотьевым, за исключением только ясно выраженного здесь последнего «бемитового» скачка.

Выделение же первой воды здесь имеет следующий характер: при первом, заметном изменении уровней ртутного столба манометра, которое наступает при 190°, нагрев печи приостанавливается на этой температуре при помощи включения в цепь прерывателя тока. По достижении равновесия пары, наполняющие прибор, периодически откачиваются (8,3% H₂O).

При упругости паров, равной 1,5 мм рт. ст., из препарата внезапно поступает новая порция воды (19,8%), сопровождающаяся самопроизвольным повышением температуры на 8—10° (рис. 2).

Многokrатно повторенная кривая обнаруживает тот же ход обезвоживания, т. е. отдачи воды при переходе в моногидрат: во-первых, двумя порциями (в два приема) в температурном интервале в 15—20° и, во-вторых, с небольшим самопроизвольно происходящим скачком температуры на границе этих двух порций воды.

Таким образом, тензиметрический метод обезвоживания искусственного гидраргиллита, с одной стороны, полностью подтверждает ранее

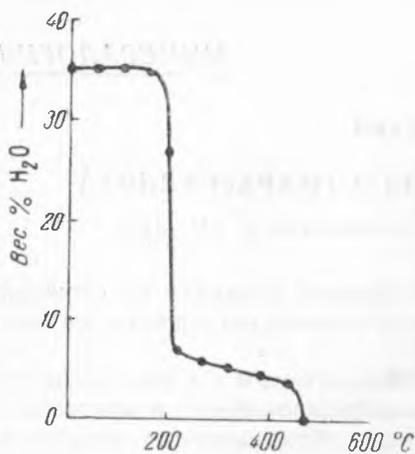


Рис. 1

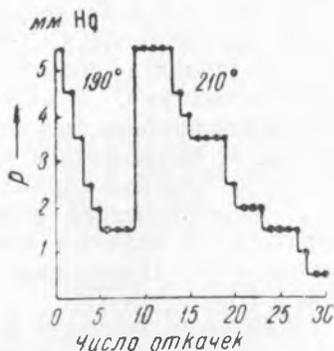


Рис. 2

полученные данные и, с другой, расшифровывает усложненный первый эндотермический эффект на кривой нагревания.

Выделяющаяся изотермически в два приема первая вода (190—210°) свидетельствует, повидимому, о какой-то различной прочности связей ее в решетке минерала.

Сопровождающее эту реакцию выделение тепла, отмеченное и ранее рядом авторов, вызвано, возможно, частичной перестройкой решетки при переходе гиббсита в бемит.

Институт геологических наук
Академии Наук СССР

Поступило
12 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. М. Феодотьев, Юбил. сб. Д. С. Белякина АН СССР, 1945, стр. 484. ² Е. Я. Роде, Усп. хим., 5, № 7—8 (1936). ³ F. Krauss u. W. Schriewer, Z. anorg. Chem., 188 (1930).