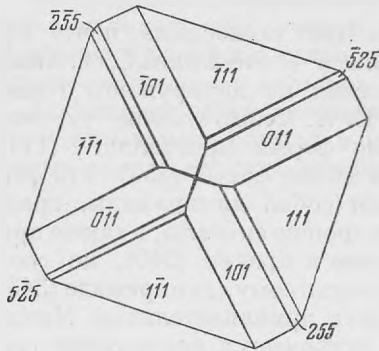


Индексы граней p , e , s по установке, принятой в минералогии Дэна последнего издания (Дэна, 1951), соответственно следующие: (011), (112), (211), наша грань (255) имеет индекс (3.7.10) и близка к h (123) в той же установке (рис. 3).



При изучении порошка исследуемого кристалла в иммерсионных жидкостях выяснилось, что N_0 минерала $>1,783$, $2V$ не более 10° и положительный.

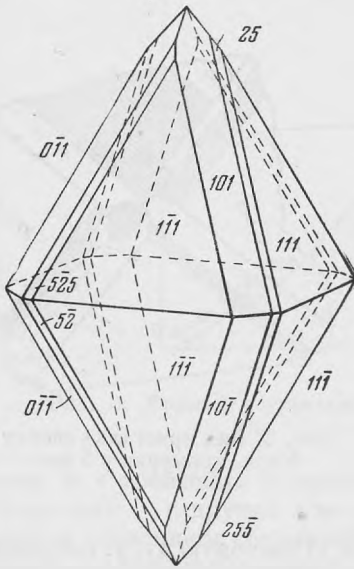
Спектральный анализ, любезно выполненный в лаборатории ИГН АН СССР Н. В. Лизуновым, обнаружил:

Mo, Ca — сильные линии

Al, Si — слабые

Mg, Fe, W — оч. слабые

Cu — следы



Хорошо ограненные кристаллы повеллита встречаются редко.

Большей известностью пользуются волокнистые, чешуйчатые агрегаты повеллита как псевдоморфозы по молибдениту (гипергенного или гидротермального происхождения) или кристаллические корки (гидротермального происхождения).

Нахождение повеллита в необычной ассоциации с цеолитами свидетельствует, с одной стороны, о его гидротермальном происхождении, а с другой — о своеобразном отсутствии серы в некоторых участках древних лав основного состава, — в противном случае образовался бы молибденит.

Рис. 3. Чертеж идеального кристалла повеллита.

ЛИТЕРАТУРА

Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна, Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондेल. Система минералогии (пер. с англ.). Изд. Иностран. лит., т. I, полутом 2, 1951.

М. И. КУАДЖЕ

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ОБЪЕМНАЯ СТРУКТУРА ГЛИН

Природные сорбенты и катализаторы приобретают все большее и большее значение; с каждым годом расширяется область их применения в народном хозяйстве. Многие природные сорбенты и катализаторы мало

уступают по своим качествам искусственно приготовленным и могли бы с успехом быть использованными в большем масштабе. Нельзя мириться с таким положением, когда природные сорбенты и катализаторы перевозятся на далекие расстояния к местам потребления при наличии вблизи от последних высококачественных земель. Следует обратить особое внимание на развитие исследовательской работы по выявлению новых месторождений природных сорбентов и катализаторов в различных республиках и краях Советского Союза, чтобы район добычи этого сырья находился в непосредственной близости к месту потребления.

Для сравнительного изучения сорбционных свойств и структуры природных веществ мы исследовали сорбцию и десорбцию паров бензола в вакуумной установке с весами при температуре 20° . Прибор был сконструирован по типу установки М. М. Дубинина и К. В. Чмурова (1939) и имел четыре трубки с сорбционными кварцевыми весами.

Предварительное эвакуирование образцов земель производили при 200° в течение длительного времени трехступенчатым ртутным насосом до «прилипания» ртути в манометре Мак-Леода. Эвакуирование образцов при температуре выше 300° производить было нельзя, так как это могло привести к заметному изменению структуры образца. Сорбционное равновесие при сорбции и особенно при десорбции устанавливалось медленно (в области, близкой к насыщению, отсчеты производили через 1—2 суток).

Собственно адсорбция паров бензола землями невелика и для лучших в этом отношении образцов достигает в точке начала гистерезиса $0,5—0,6$ мм/г, а каолином $0,7—0,8$ мм/г, или в переводе на объем сорбированного бензола $0,5—0,08$ мл/г, что соответствует объему микропор в этих образцах $V_{\text{мк}}$ (табл. I).

Все изотермы сорбции паров бензола землями имеют S-образный вид (рис. 1 и 2) и могут быть отнесены ко второму типу, по Брунауэру. На основании анализа форм изотерм природных сорбентов можно выделить два предельных характерных типа: тип изотермы каолина (см. рис. 2, кривая 1) и тип изотермы нальчикина «В» (кривая 3). Изотермы сорбции паров для других природных сорбентов занимают среднее положение между этими типичными изотермами. В первом случае процесс собственно адсорбции почти при полном насыщении парами осложняется только капиллярной конденсацией. Во втором случае процесс капиллярной конденсации накладывается на процесс адсорбции, и оба эти процесса вместе приводят к большому значению предельно сорбируемого количества пара бензола. Сорбенты с изотермой типа каолина можно отнести к мелкопористым, а сорбенты с изотермой типа нальчикина «В» — к крупнопористым. Зикеевская земля (см. рис. 2, кривая 2) является смешанным сорбентом, характеризующимся наличием пор различного диаметра, в том числе достаточно крупных.



Рис. 1. Изотермы сорбции и десорбции паров бензола природными сорбентами:

1 — гумбрином; 2 — нальчикином «С»; 3 — гилляби; 4 — монтмориллонитовой глины № 42; 5 — туфом пепловым; 6 — туфом разложившимся. На оси ординат деления соответствуют $0,5$ мм/г; начало ординаты сдвинуто на два деления для каждой последующей изотермы. Ось относительных давлений P/P_s — общая для всех изотерм.

Результаты исследования сорбции паров

наименование образцов земель	Точка начала гистерезиса P/P_s	Объем сорбированного пара бензола, в мл/г 10^3					Удельная поверхность	
		в точке нача- ла гистерези- са	при $P/P_s =$ $= 0,25$	при $P/P_s =$ $= 0,50$	при $P/P_s =$ $= 0,95$	при полном насыщении	скелета S м ² /г	адсорбцион- ной пленки S' , м ² /г
Гумбрин	0,175	36	56	102	206	223	68	72
Нальчикин «В»	0,180	32	35	54	430	530	53	69
Зикеевская земля . . .	0,175	46	55	105	309	446	88	96
Каолин	(0,60)	62	62	65	90	684	78	6

Кривые распределения объема пор по радиусам (рис. 3), полученные расчетом по десорбционной ветви изотермы, показывают мелкую пористость каолина (кривая 1), крупную пористость нальчикина (кривая 3) и пеструю пористость для зикеевской земли (кривая 2), т. е. наличие различных пор с постоянным изменением их радиусов.

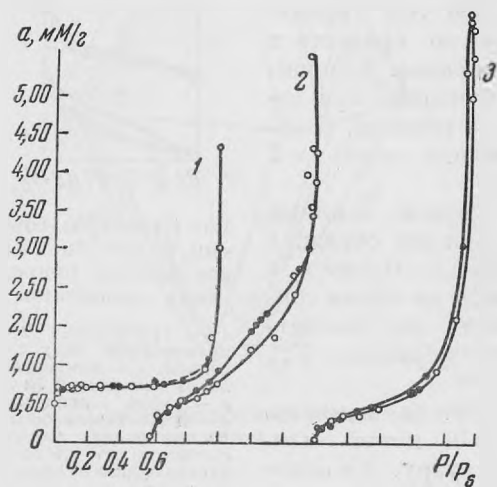


Рис. 2. Изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° С:

1 — каолином; 2 — зикеевской землей; 3 — нальчикином «В». Начало каждой изотермы сдвинуто по оси P/P_s на отрезок 0,60 вправо.

Осветляющая способность исследованных природных сорбентов определялась по разным продуктам в общепринятых стандартных условиях (см. табл. I). Можно отметить, что осветляющая способность природных сорбентов тем выше, чем больше объем пор переходных размеров (см. рис. 3).

Определение удельной поверхности скелета сорбента по изотерме сорбции паров бензола производилось по методу Брунауэра, Эммета и Теллора (Brunauer, Emmett, Teller, 1939). При этом площадь, занимаемая одной молекулой бензола в сплошном мономолекулярном слое, принята равной $30,3 \times 10^{-16}$ см² (Дублинин и Заверина, 1949). Формально уравнение

Брунауэра (1939, 1948) хорошо соблюдается для исследованных образцов земель в случае сорбции паров бензола, но получаемые значения удельной поверхности скелета S (в квадратных метрах на грамм) не могут достаточно характеризовать качества земель. Расчет удельной поверхности адсорбированной пленки, произведенный по методу А. В. Киселева и Н. Н. Микос (1948; Киселев, 1949), не всегда дает меньшие значения, что говорит об условности определения S , по Брунауэру, для природных сорбентов. Для земель с высокими сорбционными свойствами значения величин S и S' сближаются (см. табл. I — гумбрин, зикеевская земля, нальчикин

Таблица I

бензола с образцами некоторых земель

Толщина адсорбционной пленки, h_0 , Å	Осветляющая способность земель, прокаленных при температуре							
	150°		200°		150°		200°	
	турбинное масло в керосине :		соляровое масло :		льняное масло		подсолнечное масло	
5,22	2,5	3,0	2,0		2,4	3,0	3,0	3,6
5,81	3,8	4,5	2,7		3,0	4,0	4,0	5,2
5,37	3,5	4,0	3,5		3,0	3,5	4,0	5,0
(7,92)	2,2	3,5	—		3,2	4,0	3,2	4,5

«В» и каолин). Это указывает на то, что отбеливающие свойства земель в значительной степени определяются эффективными переходными порами, в которых происходит сорбция атомов, молекул и коллоидных частиц при очистке нефте- и маслопродуктов.

К этому же выводу можно прийти, сравнивая осветляющую способность природных сорбентов с объемом переходных пор $V_{п}$, вычисленным из данных сорбционных измерений как разность между предельно сорбированным объемом жидкости V_S и объемом жидкости, заполнившей поры к моменту начала гистерезиса $V_{мн}$

$$V_{п} = V_S - V_{мн}$$

Увеличение объема переходных пор сопровождается увеличением осветляющей способности природных сорбентов (табл. II).

Таким образом, исследование отбеливающих земель методом сорбции паров позволяет глубже проникнуть в познание их структуры, определить структурный тип сорбента, по форме изотермы судить об области их применения.

Изучение пористости наиболее типичных природных сорбентов в свете представлений о предельных структурных типах, развитых М. М. Дубининым, Е. Д. Завериной и Л. В. Радушкевичем (1947) и М. М. Дубининым и Е. Д. Завериной (1944), показывает применимость уравнения первого структурного типа в форме

$$\lg a = C - D \left(\lg \frac{P_S}{P} \right)^2$$

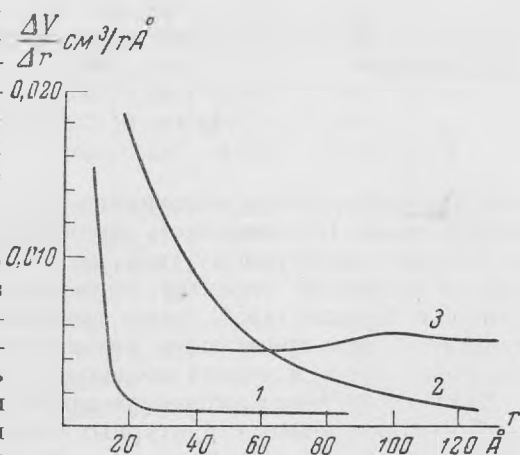


Рис. 3. Кривые распределения объема пор по радиусам для природных сорбентов:

1 — каолина; 2 — викееской земли; 3 — нальчикина «В».

Таблица II

Пористость и осветляющая способность земель

Наименование образцов земель	Объем, мл/г				Осветляющая способность земель, пресушенных при температуре		
	макропор, $V_{ма}$	переходных пор, $V_{п}$	микропор, $V_{мп}$	суммарный, V_{Σ}	150°	150°	200°
					солнечное масло	подсолнечное масло	
Гумбрин	0,019	0,187	0,036	0,242	2,0	3,0	3,6
Нальчикин «В»	0,240	0,471	0,039	0,743	2,7	4,0	5,2
Зикеевская земля	0,206	0,400	0,046	0,652	3,5	4,0	5,0
Монтмориллонитовая глина № 43	0,069	0,154	0,025	0,248	1,5	—	—

только для каолина, т. е. мелкопористого сорбента, и уравнения второго типа в форме

$$\lg a = M - N \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)$$

для крупнопористого нальчикина «В» и смешанного сорбента — зикеевской земли. Большая часть природных сорбентов может быть отнесена ко второму структурному типу, по М. М. Дубинину и Е. Д. Завериной, однако размытый характер пористости, как отмечают Быков (1951), Быков и Куадже (1951), часто приводит к малоудовлетворительным результатам при применении указанного уравнения к данным опытов, полученным при изучении предельных структурных типов.

Ввиду отсутствия в литературе данных о характере пористости природных сорбентов различных структурных типов представляет интерес сравнение полученных нами данных по природным сорбентам и катализаторам с данными о характере пористости искусственных сорбентов — активных углей, силикагелей и алюмогелей (табл. III), приведенными в работах М. М. Дубинина, Е. Д. Завериной и Л. В. Радужкевича (1947), М. М. Дубинина и А. Г. Зуева (1949), а по природным сорбентам и катализаторам — в работах В. Т. Быкова и М. И. Куадже (1951) и В. Т. Быкова (1951).

Из табл. III видно, что объем микропор в природных сорбентах значительно меньше, чем в искусственных сорбентах. Так, в лучших природных сорбентах объем микропор в 1,5—2 раза меньше, чем в алюмогелях, в 2 раза меньше, чем в крупнопористых силикагелях и значительно меньше, чем в мелкопористых силикагелях. По объему переходных пор природные адсорбенты превосходят алюмогели и мелкопористые силикагели, не говоря уже об активных углях, в которых объем переходных пор значительно меньше.

В условиях практического применения естественных сорбентов для очистки масло- и нефтепродуктов, а также других веществ происходит поглощение сорбентом из неполярной среды высокомолекулярных веществ смол непередельных углеводородов с большими размерами частиц. В связи с этим роль и значение переходных пор становится весьма заметной, и в

Таблица III

Структура пористости искусственных и природных сорбентов

Наименование сорбентов	Точка начала гистерезиса	Объем		Предельный сорбционный объем, W_S	Удельная поверхность S_v , m^2/g	Примечание	
		микропор, $V_{МП}$	переходных пор, $V_{П}$				
Активные угли	B_2	—	0,090	0,015	0,015	—	5,7
» »	B_3	—	0,200	0,007	0,207	—	11,3
» »	B_4	—	0,280	0,006	0,286	—	19,4
» »	A_5	—	0,450	0,030	0,480	—	37,4
» »	B_5	—	0,500	0,019	0,519	—	41,4
» »	A_6	—	0,720	0,100	0,820	—	57,9
» »	B_6	—	0,810	0,070	0,880	—	62,5
» »	A_8	—	1,11	—	—	—	95,5 ⁽²⁾ —
Силикагели мелкопористые	C_3	0,12	0,347	0,096	0,433	667	—
Смешанные	C_7	0,20	0,142	0,888	1,030	384	—
Крупнопористые	C_6	0,18	0,098	0,882	0,980	281	(4)
Алюмогели мелкопористые	A_3	0,16	0,092	0,091	0,183	133	—
Смешанные	A_1	0,17	0,074	0,196	0,270	146	—
»	A_5	0,14	0,090	0,240	0,330	194	—
Природные сорбенты:							
Гумбрин		0,17	0,036	0,187	0,223	70	(8,9)
Нальчикин «В»		0,18	0,032	0,471	0,503	55	—
» «С»		0,17	0,054	0,154	0,208	90	—
Монтмориллонитовая глина № 42		0,18	0,025	0,154	0,179	40	—
Зикеевская опока		0,17	0,046	0,400	0,446	90	—
Каолинит	(0,60)	0,062	0,066	0,276	80	—	
Туф пепловый III		0,15	0,018	0,118	0,136	40	—
Туф разложивший V		0,15	0,014	0,088	0,102	30	—

этих условиях природные сорбенты превосходят активные угли, алюмогели и приближаются по свойствам к синтетическим алюмосиликатам и силикагелям.

ВЫВОДЫ

1. Изучение природных сорбентов методом сорбции паров позволяет дать объемно-структурную характеристику их. Для природных сорбентов выявлено два предельных объемно-структурных типа — тип монтмориллонита — нальчикин «В» и тип каолина; остальные сорбенты занимают промежуточное положение.

2. Установлена связь состава, структуры и генезиса некоторых природных сорбентов с их сорбционной способностью: последняя тем выше, чем ближе сходятся значения удельной поверхности скелета и сорбционной пленки, т. е. чем больше эффективных пор, в которых протекают атомные и молекулярные процессы (процессы сорбции газов, паров, извлечение растворенных веществ и др.). Однако масштабы этих процессов в природе иные, чем в лабораторных условиях.

3. Сопоставление изотерм сорбции паров природными сорбентами и катализаторами позволило ввести понятие об эффективном объеме, который удается количественно связать с сорбционной способностью их. Для очистки нефте- и маслопродуктов эта зависимость линейная. Таким образом, активность природных сорбентов зависит от состава, структуры и генезиса их, т. е. от эффективной поверхности сорбентов и катализаторов, доступной атомам и ионам реагирующих веществ, при определенных условиях температуры и давления.

ЛИТЕРАТУРА

- Дубинин М. М. и Чмуров К. В. Физ.-хим. основы противогазного дела, Воен.-хим. акад., 1939.
 Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Радужкевич Л. В., ЖФХ, 24, 11, 1351, 1947.
 Дубинин М. М. и Заверина Е. Д. ЖФХ, 23, 1129, 1949.
 Дубинин М. М. и Зуев А. Г. ДАН СССР, 69, 209, 1949.
 Киселев А. Б. и Микос Н. Н. ЖФХ, 22, 9, 1143, 1948.
 Киселев А. В. Вестн. МГУ, II, III—132, 1949 и др.
 Брунауэр С. Адсорбция паров и газов твердыми телами, М., 1948.
 Быков В. Т. и Куадже М. И. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 5, 1951.
 Быков В. Т. ДАН СССР, 1951, т. XXIX, № 4, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 6, 1951.
 Brunauer S., Emmett P., Teller E. J. Am. chem. Soc., 60, 309, 1939.

Н. Г. СУМИН

МАТЕРИАЛЫ К ГЕОХИМИИ БОРАТОВ

Настоящая статья освещает результаты исследования чистоты химического состава боратов путем спектрального анализа.

Бор является одним из весьма рассеянных химических элементов. Содержание его в земной коре выражается в тысячных долях процента, и большие скопления борных минералов вообще сравнительно редки.

Геохимическое положение бора в земной коре весьма специфично. Первичные природные соединения его связаны только с остаточной кристаллизацией в форме сложных боро-алюмосиликатов железа, магния, марганца, кальция и др. (турмалин, людвигит, данбурит, аксинит и некоторые др).

Наибольшие концентрации бора в земной коре связаны в основном с группой вторичных минералов, называемых боратами, образовавшихся из химических осадков; однако первоисточник бора в растворах для многих месторождений пока остается недостаточно ясным.

Современные представления о миграции бора из первичных пород в зону гипергенеза, изложенные во многих работах различных исследователей—А. Е. Ферсмана (1937), Г. Берга (1937), Гольдшмидта (1938) и др., сводятся в общем к следующему.

Породы и первичные минералы, содержащие бор, на поверхности подвергаются выветриванию, и при этом образуются сравнительно легко растворимые щелочные и известково-борнокислые соли. В механических осадочных породах не происходит концентрации бора, и они его почти не