

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Выпуск 157

А. И. ЦВЕТКОВ и Е. П. ВАЛБЯШИХИНА

**МАТЕРИАЛЫ
ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ
ИССЛЕДОВАНИЮ
МИНЕРАЛОВ**

II

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

1955

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Выпуск 157
ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 45). 1955

А. И. ЦВЕТКОВ и Е. П. ВАЛЬЯШИХИНА

**МАТЕРИАЛЫ
ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ
ИССЛЕДОВАНИЮ
МИНЕРАЛОВ**

II



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА • 1955

Главный редактор академик

Д. С. Белянкин

Ответственный редактор

В. В. Лапин

ПРЕДИСЛОВИЕ

Как сказано в предисловии к первому выпуску настоящего издания, вышедшему в свет в 1949 г., оно было задумано чрезвычайно широко, в виде систематической сводки всех современных данных по термическому анализу породообразующих и иных минералов, важных в теоретическом и практическом отношении. К сожалению, однако, задача эта оказалась значительно более сложной, чем предполагалось первоначально, так как обширные литературные данные по термоанализу и, в частности, по кривым нагревания почти, как правило, не имеют надлежащей фазовой, или иначе — минералогической интерпретации термокривых. Кроме того, и самые приемы термоанализа все более и более совершенствуются. В результате небольшому нашему коллективу приходится не столько систематизировать уже имеющиеся данные, сколько пополнять их, а иногда производить заново и самую термоаналитическую работу.

После выпуска 1949 г., посвященного хлоритам, гидратам глинозема, боратам и безводным карбонатам, мы смогли лишь в 1953 г. подготовить к печати второй выпуск «Материалов по термическому исследованию минералов», посвященный группе сульфатов.

В данной работе, принадлежащей доктору геолого-минералогических наук А. И. Цветкову и кандидату геолого-минералогических наук Е. П. Вальяшихиной, приводятся кривые нагревания, кристаллооптический анализ, результаты рентгенометрического анализа, химический анализ и пр. для важнейших природных сульфатов. Подобно работам первого выпуска, она дает полноценный материал для использования его в минералогической практике.

Специальному и систематическому термоанализу сульфатов предшествует в настоящем выпуске небольшое, но весьма интересное сообщение А. И. Цветкова о разработке термоаналитической методики количественно-минералогической расшифровки таких весьма сложных минералообразований, какими являются, в частности, пиррофиллито-диаспоровые руды из вторичных кварцитов Казахстана.

Как, надеемся, убедится читатель, и данный выпуск «Материалов по термическому исследованию минералов» попрежнему находится на весьма высоком теоретическом и методическом уровне.

Д. С. Белянкин

22 марта 1953 г.

А. И. ЦВЕТКОВ

ОПЫТ ОЦЕНКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ТИПОВ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОРОД ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ВВЕДЕНИЕ

Предыдущими исследованиями (Цветков, 1951_{1,2}) было показано, что метод регистрации изменения веса пробы в процессе нагревания дает возможность быстро и точно определять количественный фазовый состав карбонатных пород, таких, например, как известняки и доломиты.

Естественна мысль применить тот же способ к количественному определению водосодержащих минералов в их природных смесях. Особенно желательна такая скоростная методика при исследовании некоторых типов высокоглиноземистых пород, практически интересных как источник сырья для производства высокоогнеупоров, но характеризующихся обычно сильной изменчивостью количественных отношений своего фазового состава даже в пределах одного и того же месторождения. К такого рода образованиям можно отнести, например, кварц-каолин-диаспор-пирофиллитовые породы, образующие в отдельных случаях практически важные месторождения, связанные с так называемыми вторичными кварцитами. Для таких пород общепринятый прием — непосредственный подсчет минералов под микроскопом — не дает сколько-нибудь надежных результатов, так как чаще всего отдельные составляющие пород тонкодисперсны (пирофиллит, каолин¹ и отчасти кварц) и, кроме того, близки по светопреломлению. Бессилен и химический анализ, поскольку одни и те же компоненты — глинозем, кремнезем и вода — входят в состав различных фаз (диаспор, каолин, пирофиллит), не говоря уже о затруднительности применения этого метода в больших масштабах. Неприменимым оказывается и метод термографии в его общепринятом виде (регистрация кривых нагревания), так как не позволяет не только количественно, но даже и качественно установить присутствие диаспора, пирофиллита, а тем более кварца, при наличии в породе значительных количеств каолина.

Для таких пород количественный фазовый анализ является наиболее надежным критерием при оценке их практической значимости. Он тем более необходим в данном случае, что породы в месторождениях, как отмечено, нередко характеризуются весьма частой сменой количественных соотношений главнейших своих минералов: диаспора, каолина, пирофиллита и кварца.

¹ Этот термин употребляется и в тех случаях, когда речь идет о свойствах не породы, а минерала.

Возникающая таким образом задача — приложить скоростную методику динамического взвешивания при нагревании для количественного определения главных минералов высокоглиноземистых пород — представляет не только минералогический, но и практический интерес.

Ниже излагаются результаты решения этой задачи, полученные на примере изучения как искусственных смесей минералов, так и пород одного конкретного месторождения, состоящих в основном из кварца, каолина, диаспора, пирофиллита и слюды в различных количественных соотношениях.

1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И ТЕХНИКА МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Данный метод в приложении его к количественному определению карбонатных и водосодержащих минералов в горных породах и искусственных смесях основывается на раздельном учете количеств углекислоты или воды, выделяемых пробой в процессе ее нагревания при определенных, характерных для каждого данного минерала, температурах.

Определив массы выделившихся газов в весовых процентах и установив (по температурам), за счет каких минералов они образовались, вычисляют на основании стехиометрии этих минералов их количество в исследуемой смеси или породе. Так, например, зарегистрировав для карбонатной породы (при нагревании ее в токе углекислоты) два резко разграниченных температурных интервала потери веса при $740-800^{\circ}$ и $900-950^{\circ}$, делают вывод о содержании в ней доломита. По количеству углекислоты, выделившейся на первом этапе потери веса ($740-800^{\circ}$) и относящейся к магнизальному карбонатному компоненту доломита, определяется содержание последнего, а избыток CO_2 при $900-950^{\circ}$ против ее количества, необходимого для образования кальциевой карбонатной составляющей доломита, укажет на присутствие в породе свободного кальция и определит, в свою очередь, и его количество.

Диагностирование отдельных чистых минералов или их бинарных смесей, при условии отчетливого различия в температурах дегидратации или диссоциации слагающих смесь минералов, по этому способу производится быстро и надежно. В случае более сложных смесей, определение их фазового состава методом взвешивания при нагревании становится более затруднительным, но и здесь, как увидим ниже, можно достигнуть вполне положительных результатов, комбинируя данные взвешивания с результатами записи кривой нагревания.

Для производства определений потери веса при нагревании удобно пользоваться торзионными весами, действующими на основе применения спиральной плоской металлической пружины. Выпускаемые в настоящее время промышленностью торзионные весы (до 500 и 1000 мг) вполне подходят для указанной цели. На этих весах можно испытывать навеску до 200 мг с точностью взвешивания до 0,1% от веса пробы, так как одно деление шкалы прибора отвечает 1 мг, а отсчеты можно делать с точностью до 0,2 мг.

Чтобы приспособить этот прибор для взвешивания непрерывно нагреваемой пробы, необходимо в днище боковой коробки весов, служащей для помещения взвешиваемого объекта, проделать круглое отверстие (диаметр 5 мм) и пропустить через него тонкую платиновую нить (диаметр 0,03—0,05 мм), подвесив ее верхним концом к коромыслу весов. Нить должна проходить через отверстие совершенно свободно. Длина ее 70—80 см. К нижнему концу нити прикрепляется кварцевый микротигель, емкостью приблизительно 0,1 см³. Допустимый вес пустого тигля вместе с нитью, учитывая, что для анализа берутся навески порядка 200 мг, будет также около 200 мг. Для нагревания пробы удобно применять стан-

дартную трубчатую печь типа ЖС завода «Платиноприбор», позволяющую проводить нагревание до 1200° . Печь располагается вертикально под крюком коромысла весов таким образом, что подвешенный тигель оказывается в середине ее жаровой трубы. Благодаря выбранной длине нити (70—80 см) и сравнительно малым габаритам печи, остается большой промежуток между печью и весами, что препятствует подогреванию последних.

При проведении анализа печь нагревается или равномерно, с помощью регулирующих устройств, или же включается в сеть сразу на максимальную мощность, вследствие чего процесс нагревания протекает не равномерно, а с постепенным замедлением. Последнее предпочтительнее при анализе карбонатных пород, таких, например, как известняки и доломиты, так как в этих случаях «пустой» в отношении реакций интервал температур до 600° проходит с большой скоростью, что дает экономию времени. С другой стороны, получается выигрыш и в аппаратуре, так как не нужны приборы, регулирующие нагрев.

Для суждения о температуре печи в каждый данный момент желательнастройка в нее постоянно действующей термопары, причем ее горячий спай должен быть расположен в непосредственной близости от нагреваемого тигля. Возможна также и предварительная градуировка печи по температуре и времени, при условии проведения ее при том же режиме питания током, что и в эксплуатационной обстановке. Однако определение нагрева по заранее составленной градуировочной кривой (время—температура) менее надежно, чем непосредственное снятие показаний термопары.

При анализе карбонатов необходимо создать в печи атмосферу углекислоты. Для этого целесообразно пропустить через печь кварцевую или фарфоровую трубку, открытую в верхней части и закрытую внизу каучуковой пробкой, через которую подается углекислота из аппарата Кипша. Нижний конец трубки должен выступать из печи на 10—16 см во избежание нагревания каучука. Для анализа водосодержащих минералов такого приспособления не требуется.

После подвешивания в печи тигля с пробой верхнее отверстие ее закрывается металлической пластинкой (никель) с круглым отверстием посередине (диаметр 5 мм) и прорезом до наружного края. Пластинка надвигается на отверстие печи так, чтобы нить проходила через середину отверстия. Назначение ее заключается в уменьшении конвекционных потоков в жаровой части трубы. Техника анализа сводится к следующему. Отмечается вес платиновой нити с микротиглем, а затем, после наполнения его исследуемой пробой, производится вторичное взвешивание. Разница показаний весов дает вес чистой пробы. Убедившись, что тигель висит свободно, включают ток (при анализе карбонатов предварительно открывают доступ в печь углекислоте) и далее через каждую минуту регистрируют показания веса пробы вплоть до конца опыта, наступающего при достижении заданной температуры. Снятые показания прибора перечисляются в весовые проценты, и по ним строится кривая потери веса в зависимости от температуры или времени нагревания.

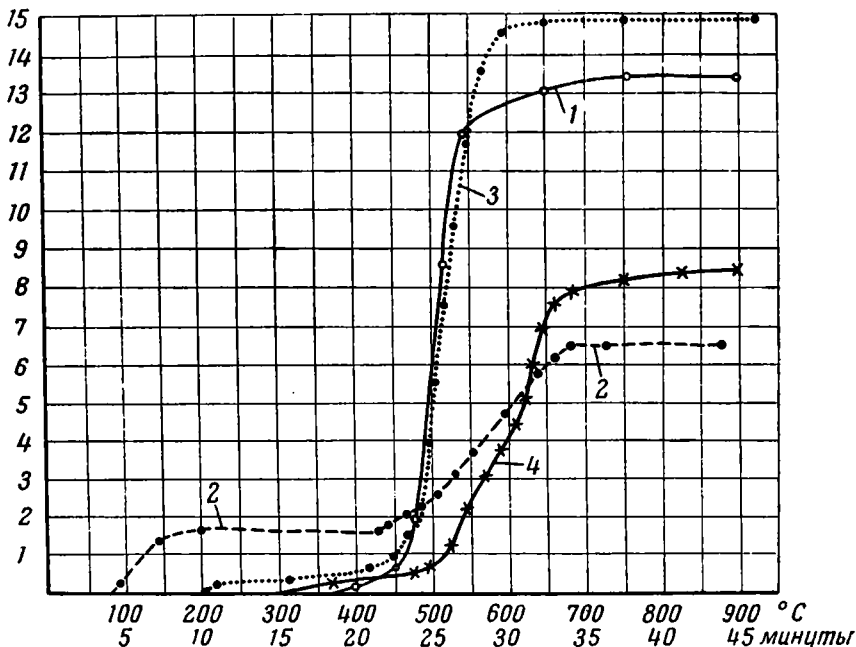
Эта кривая и является той фактической основой, на которой строится вычисление количественного содержания интересующих нас минералов в исследуемой породе.

2. ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОРОД

Применение одного только метода динамического взвешивания при нагревании к высокоглиноземистым породам с целью количественного определения их фазового состава не обещает успеха. Препятствием в дан-

ном случае является почти полное совпадение или, во всяком случае, сильное взаимное перекрытие температурных интервалов дегидратации главных минералов пород — диаспора, каолина, пирофиллита. Вследствие этого, по полученной суммарной кривой потери веса не удастся определить, какое количество из общей суммы выделившейся воды должно быть отнесено на долю того или иного минерала, что и делает поставленную задачу неразрешимой.

Потеря веса %



Фиг. 1. Кривые потери веса при нагревании для каолина, диаспора, пирофиллита и породы, содержащей все три указанных минерала.
1 — каолин; 2 — пирофиллит; 3 — диаспор; 4 — порода.

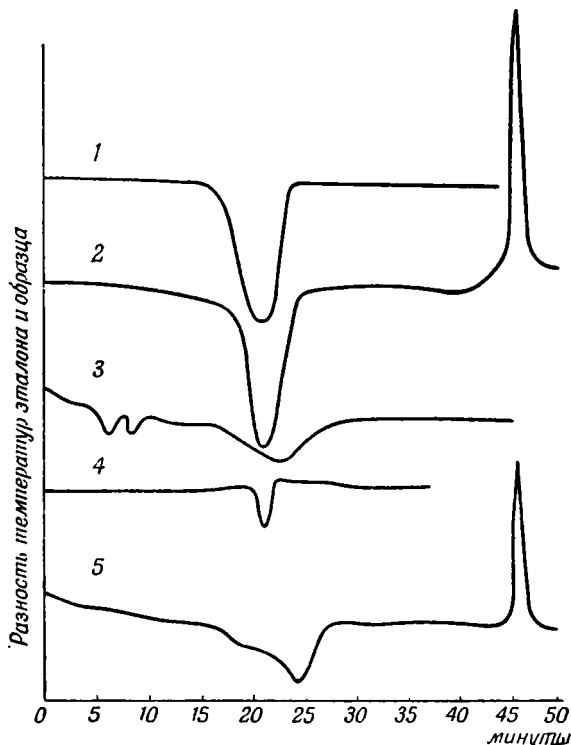
Наглядное подтверждение сказанному дает фиг. 1, на которой приведены кривые потери веса каолина, диаспора и пирофиллита с примесью гипса в сопоставлении с аналогичной кривой для естественной породы, содержащей в больших количествах все указанные минералы ¹.

В указанных целях неприменимы также и одни кривые нагревания высокоглиноземистых пород. На фиг. 2 приводятся соответствующие термограммы для тех же образцов, что иллюстрированы кривыми потери веса на фиг. 1, плюс кварц. Картина, обнаруживаемая фиг. 2, естественно, вполне аналогична предыдущей. Эндотермические эффекты дегидратации каолина, диаспора и пирофиллита перекрывают друг друга, в результате чего на термограмме породы выписывается некоторая суммарная кривая, по которой лишь весьма приблизительно можно судить о разнофазности состава. Одновременно перекрывается и эндотермическая реакция кварца ($\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращение, 572°), что препятствует открытию его даже и в случае большого содержания, так как интенсивность реакции этого минерала (в термографическом выражении), по сравнению с другими составляющими породы, весьма мала.

¹ Приведенные на фиг. 1 кривые отображают динамику процесса отдачи воды в ходе довольно быстрого нагревания пробы, порядка 20—25° в минуту.

Однако термограммы дают и нечто существенно новое по сравнению с кривыми обезвоживания.

Один из рассматриваемых минералов — каолин, кроме эндотермической реакции, дает еще и экзотермическую при 980—1000°. Так как реакция эта очень характерна и благодаря своей интенсивности может быть зарегистрирована даже при очень малых содержаниях каолина в породе, — она является надежным диагностическим признаком этого минерала и, вместе с тем, может служить мерой его количества при наличии соответствующей эталонной термограммы чистого каолина.



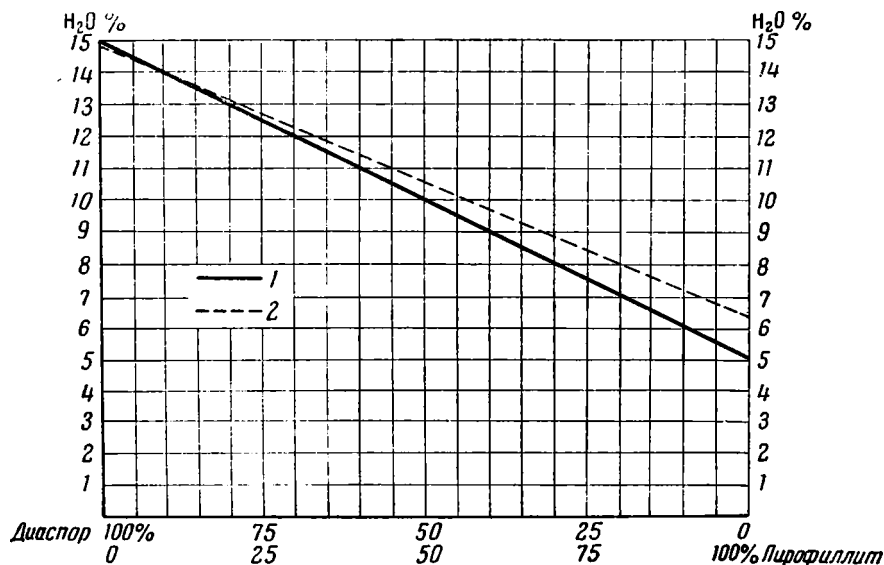
Фиг. 2. Дифференциальные кривые нагревания.
1 — диаспор; 2 — каолин; 3 — пиррофиллит; 4 — кварц;
5 — порода.

В наших возможностях, далее, оказывается и установление аналогичной меры для второго минерала породы — кварца. Поскольку его полиморфное превращение при 572° является обратимой реакцией, а процессы дегидратации каолина, диаспора и пиррофиллита в условиях опыта необратимы, мы можем выявить на термограмме реакцию кварца, записав кривую охлаждения пробы после предварительного нагревания ее до 750° (приблизительно), т. е. от 750 до 500°. Правда, энергетическое выражение реакции кварца очень незначительно, но ведь ничто не мешает нам при записи этой кривой охлаждения усилить чувствительность регистрирующего гальванометра таким образом, чтобы можно было четко фиксировать содержание в породе 2—3% кварца. Так же как и для каолина, величина площади пика на термограмме для кварца может стать мерой его содержания в породе ¹.

¹ Высказывание о возможности количественного определения кварца в породах по площади пика эффекта его полиморфного превращения имеется в работе Н. И. Горбунова и Е. А. Шурыгиной (1950).

Таким образом получается, что при соответствующе поставленной регистрации кривых нагревания мы можем получать для высокоглиноземистых пород не только качественные, но и количественные показатели соотношения кварца и каолина.

Что касается диаспора и пирофиллита, то никаких данных относительно их содержания, помимо того, что вместе с примесями они слагают оставшуюся часть породы, из термограмм почерпнуть нельзя. Чтобы составить себе представление и об их количестве, нужно иметь дополнительные к термограмме данные. Такие данные, оказывается, может представить кривая потери веса изучаемой пробы.



Фиг. 3. Зависимость содержания воды от процентно-вещного содержания компонентов в системе диаспор — пирофиллит.

1 — химически чистые минералы; 2 — минералы, примененные в опытах.

Эта кривая, в частности, дает суммарное содержание в породе воды, а по термограмме, как показано выше, мы можем определить количество каолина и кварца. Следовательно, установив, на основании стехиометрии каолина, весовой процент связанной с ним воды и вычтя его из общей массы воды, определяемой кривой потери веса, мы тем самым найдем суммарное содержание воды, связанной с диаспором и пирофиллитом. Далее, по найденному количеству, с помощью диаграммы фиг. 3, выражающей зависимость содержания воды от процентно-вещного соотношения диаспора и пирофиллита в их бинарных смесях, находим это соотношение, а зная суммарное содержание означенных минералов в породе, в конечном счете, и процентно-весовое количество каждого по отношению к породе в целом.

Таким образом получается, что для рассматриваемых пород в принципе возможна расшифровка их количественного минерального состава методом комплексной регистрации кривой нагревания и кривой потери веса.

Принимая за основу такой принцип, мы, как следует из предыдущего, допускаем ряд довольно произвольных положений:

1. Подавляющая масса изученных нами пород составлена различными комбинациями четырех минералов: пирофиллита, кварца, каолина и диа-

спора, а примеси, если и имеются, не играют существенной роли, достигая, в худшем случае, не более нескольких процентов.

2. Стехиометрия этих главных минералов остается постоянной, точнее — их химический состав отвечает теоретическому.

3. Площади пиков на термограммах для каолина и кварца связаны простой линейной зависимостью с содержанием этих минералов. Иными словами, на величину этих площадей, принимаемых за меру содержания означенных минералов в породе, не влияет заметно различие в количественном соотношении других фаз смеси, хотя теплопроводности и теплоемкости последних должны быть различны.

В действительности дело обстоит, конечно, далеко не так просто. В частности, судя по химическим анализам выделенного из пород тонкоагрегатного пиррофиллита, он вовсе не отвечает стехиометрии этого минерала, а содержит переменное и довольно значительное количество щелочей, что указывает на присутствие слюдястых минералов. В этих агрегатных массах в некотором количестве обнаруживается также гипс, что видно и по анализу «пиррофиллита» (CaO) и улавливается в отдельных образцах, как в отношении слюд, микроскопически. Так как слюда термографически скрывается нерезко, тем более, когда она является механической примесью к другому минералу (пиррофиллит), который, в свою очередь, представляет лишь одну из составляющих породы, — нет шансов на определение ее присутствия в породах по кривым нагревания. По тем же причинам, ввиду малого содержания в ней воды, нельзя ожидать ее четкой фиксации с помощью кривой обезвоживания.

В отношении гипса (отмечаемого термограммой фиг. 1) положение несколько лучше. Его реакции дегидратации находятся в низкотемпературном интервале, не перекрываются аналогичными реакциями других водосодержащих минералов, присутствующих в породе, и потому он может быть выявлен как по термограмме, так и по кривой обезвоживания. Обычно, однако, содержание гипса в рассматриваемых нами породах весьма незначительно, поэтому, учитывая сравнительно невысокую точность термографических количественных определений, можно ограничиться лишь качественными, указав на присутствие гипса.

Следовательно, и это надо особенно подчеркнуть, определяя по остаточной от каолина воде весовое содержание диаспора и пиррофиллита, мы в действительности будем иметь дело не с чистыми минералами, а с условными, т. е. с комплексом этих минералов плюс примеси. В дальнейшем мы покажем, что даже в случае значительного количества примесей, таких, например, как гипс и слюда, этот комплекс минералов можно расчленить дальше.

Что касается возможности количественного определения каолина и кварца в чисто четырехфазных смесях по площадям их пиков на термограммах, то здесь законны такие сомнения:

1. Будет ли на самом деле иметь место простая пропорциональность между площадями пиков и содержанием интересующих нас минералов, как допущено выше, или она может заметно нарушаться при колебаниях в соотношении других составляющих смеси, вследствие различия их теплопроводностей и теплоемкостей?

2. Можно ли с помощью общепринятых при записи термограмм зеркальных гальванометров реализовать четкую запись реакции полиморфного превращения кварца при малых его содержаниях, учитывая весьма малую интенсивность этой реакции и необходимость ограничиваться при исследовании малыми пробами?

Таким образом, возникает целый комплекс методических задач, решение которых возможно лишь экспериментальным путем. Направление и объем этих экспериментов вырисовываются в следующем виде.

1. Подобрать оптимальные условия комплексной записи термограмм и кривых потери веса (масса пробы, скорость нагревания, чувствительность регистрирующего гальванометра и т. д.) для выявления реакции каолина и кварца даже в тех случаях, когда содержание их в породе составляет всего 1—2%.

2. Провести при выбранных условиях несколько серий комплексных термоанализов бинарных смесей: каолин — кварц, каолин — пирофиллит, каолин — диаспор, кварц — пирофиллит и кварц — диаспор и путем составления соответствующей сводной диаграммы установить зависимость величины площади пиков на термограммах для кварца и каолина от весового их содержания в тех или иных смесях.

3. В случае доказанной линейной или весьма близкой к ней зависимости площадей пиков для кварца и каолина от их весового содержания в смесях, проанализировать установленным комплексным способом серию четырехфазных смесей из каолина, кварца, диаспора и пирофиллита для получения конкретных данных о степени точности проведенного количественного фазового анализа.

4. При удовлетворительных результатах количественно-минералогического анализа четырехфазных искусственных смесей проделать то же для достаточно большой серии конкретных высокоглиноземистых пород.

5. Сопоставить полученные (по пункту 4) данные, после пересчета их на химический состав на основе теоретического состава минералов, с результатами непосредственного химического анализа тех же образцов, чтобы получить критерий пригодности намечаемого метода анализа в практике исследования высокоглиноземистых пород данного типа.

3. НЕОБХОДИМАЯ АППАРАТУРА И УСЛОВИЯ ПРОИЗВОДСТВА АНАЛИЗОВ

Комплексную регистрацию кривой нагревания и кривой потери веса представляется целесообразным осуществлять следующим образом.

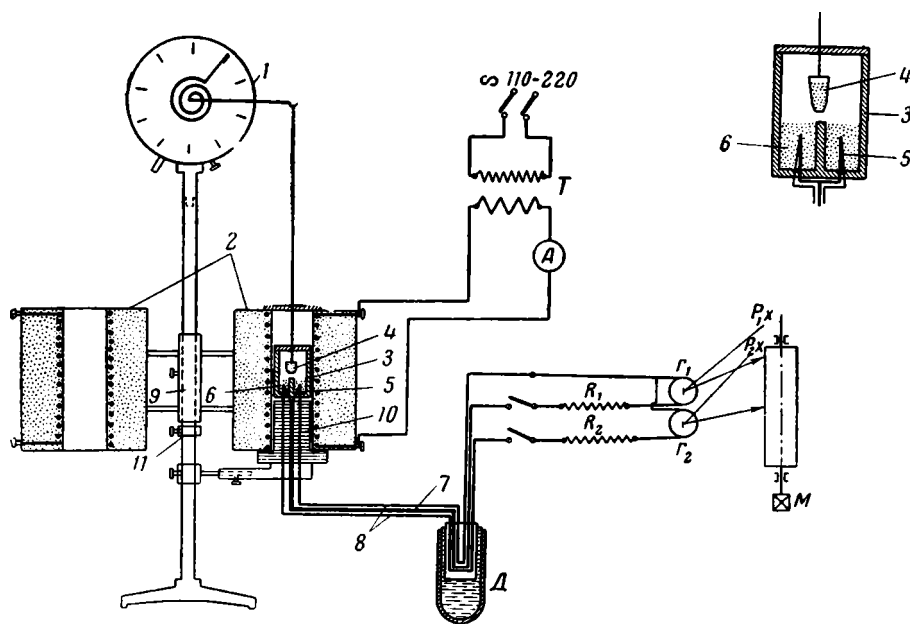
Описанная выше установка для проведения скоростных термоанализов по методу динамического взвешивания дополняется аппаратурой, регистрирующей дифференциальную кривую нагревания, т. е. самописцем академика Н. С. Курнакова или соответствующим ему устройством для визуальной записи.

Главным условием исследований является полная температурная синхронность обеих записываемых кривых. Технически подобная запись, однако, сильно затруднена, если исходить при анализе из единой навески. Температурная синхронность обеих кривых в этом случае обеспечивается полностью, но зато очень усложняется проблема взвешивания, поскольку необходимо измерять температуру образца. Измерение температуры связано с введением в образец термопары, а следовательно, со взвешиванием ее и также эталонного материала, обязательного при получении дифференциальной кривой нагревания.

Гораздо удобнее поэтому для регистрации интересующих нас кривых воспользоваться отдельными навесками, но совершенно очевидно, что при этом должны быть приняты специальные меры для полного обеспечения одинаковости их нагревания. Это основное условие достаточно надежно осуществляется применением металлического блока (никель).

В открытой сверху цилиндрической полости верхней части блока помещается подвешенный к торсионным весам микротигель с навеской для регистрации кривой потери веса. В нижней части его, в симметрично расположенных шахтных углублениях, располагаются образец и эталон для кривой нагревания. В шахтных углублениях по их осям, несколько

ниже середины, жестко фиксированы спаи дифференциальной термопары, введенной через специальные каналы, просверленные в днище блока. Встройкой постоянной термопары обеспечивается измерение температуры всегда в одних и тех же местах образца и эталона, что очень важно в отношении сравнимости результатов серии анализов. Для уменьшения конвекционных потоков блок покрывается никелевой крышкой с отверстием посередине. Диаметр отверстия определяется размерами взвешиваемого микротигля, который должен проходить через него совершенно свободно.



Фиг. 4. Схема установки для одновременной регистрации кривой нагрева и кривой потери веса.

1 — торсионные весы; 2 — электропечи ЖС; 3 — никелевый блок; 4 — кварцевый микротигель; 5 — образец; 6 — эталон; 7 — платинородиевый термоэлектрод; 8 — платиновые термоэлектроды; 9 — штатив; 10 — керамическая подставка для никелевого блока; 11 — стопорное кольцо; Д — сосуд Дьюара; Т — трансформатор ЛАТР-1; R_1 , R_2 — добавочные сопротивления; P_1 , P_2 — осветители; М — моторчик пирометра.

Благодаря высокой теплопроводности никеля и его жароупорности, задача создания безградиентной области для нагрева образца, эталона и взвешиваемой пробы до температур порядка 1200° решается вполне удовлетворительно. Схема блока показана на фиг. 4. На той же фигуре нанесена и общая схема установки для производства термоанализа по методу комплексной регистрации кривых нагрева и изменения веса.

Специального описания аппаратуры, регистрирующей кривые нагрева, мы не приводим, так как по этому вопросу имеются многочисленные и подробные литературные данные Н. С. Курнакова (1904), А. А. Байкова (1910), Л. Г. Берга и Г. Г. Цуринова (1942), Л. Г. Берга, А. В. Николаева и Е. Я. Роде (1944), А. И. Цветкова (1949).

Анализ производится в следующем порядке. Поднимая печи на штативе, освобождают керамическую подставку для никелевого блока и самый блок. Если перед тем уже проводился анализ, то предварительно вынимают из печи подвешенный в ней микротигель. Дав подставке с блоком остыть, снимают с блока крышку и, закрыв шахтное углубление с эталоном какой-либо пробкой, переворачивают блок вместе с подставкой из

вертикального в наклонное положение и освобождают второе углубление от образца. Приведя далее систему в прежнее вертикальное положение, заполняют камеру для образца новой пробой и, закрыв блок крышкой, помещают его в холодную печь, надвигая последнюю сверху вниз (см. фиг. 4).

Той же пробой наполняют кварцевый микротигель, взвешенный предварительно пустым вместе с подвесной платиновой нитью. Надев на петлю нити на крючок, осторожно опускают тигель в верхнюю полость никелевого блока. Длина нити должна быть подобрана так, чтобы тигель не касался дна этой полости. В момент подвешивания тигля весы находятся в арретированном положении. Убедившись, что тигель висит свободно и нить совершенно не касается стенок отверстия в крышке блока, производят взвешивание. Предварительно, однако, перемещают указатель веса в положение, приблизительно соответствующее ожидаемому весу тигля с пробой (чтобы избежать резкого толчка при опускании арретира). Затем опускают арретир и приводят стрелку прибора в точное совмещение с индикаторной чертой. После взвешивания весы не арретируются. Печь закрывается никелевой крышкой, имеющей центральное отверстие и сквозной прорез от него до наружного края крышки. На этом заканчивается подготовка нагревательной части установки к эксплуатации.

Зарядка самописца фотобумагой и пробивание нулевых точек проводятся обычным способом.

По предлагаемой схеме автоматически регистрируются только кривые нагревания, а кривая потери веса строится по визуальным отсчетам. В том случае, когда самописцем регистрируется лишь одна дифференциальная кривая, суждение о температурах процесса получают также путем визуальных наблюдений. Визуальная регистрация осуществляется отсчетом показаний весов и стрелочного гальванометра через каждую минуту после пуска установки в действие. Так как суммарное время проведения единичного анализа при таком методе строго учитывается, не представляет труда привести в соответствие по времени и по температуре все три кривые, поскольку на самописце одна из координат — также абсцисса времени. Впрочем, при серийной записи однотипных материалов температурная кривая не обязательна.

В наших исследованиях высокоглиноземистых пород дифференциальная кривая нагревания регистрировалась также визуально.

Учитывая специфику состава изучаемых пород, необходимо было, как сказано выше, осуществлять процесс регистрации кривых прерывисто: сначала нагревание до 750° , затем охлаждение до 500° и, наконец, вновь нагревание приблизительно до 1100° . На практике оказалось полезным между отдельными этапами записи устраивать перерывы в 5—7 минут. Они были необходимы для прекращения продолжающегося, после выключения или включения тока, нагревания или охлаждения печи, вследствие тепловой инерции ее, и для приведения зеркала гальванометра в устойчивое положение после изменения дополнительного сопротивления в его цепи (уменьшение сопротивления при переходе к охлаждению и приведение его к первоначальной величине при возвращении к нагреванию).

Уменьшение сопротивления цепи дифференциального гальванометра при записи кривой охлаждения, как объяснено выше, вызвано было стремлением к возможно большему усилению термографической выразительности реакций кварца.

В наших опытах мы применяли зеркальный гальванометр с внутренним сопротивлением около 700 ом. Чтобы при помощи его можно было отчетливо обнаружить присутствие в породе кварца в количестве, не превышающем 5%, т. е. чтобы получить в момент реакции вполне отчетливое отклоне-

ние, не менее как на 1 мм, светового зайчика на шкале, отстоящей от гальванометра приблизительно на 1 м, нужно было полностью выключить дополнительное сопротивление гальванометра. При записи реакций других минералов породы в процессе не охлаждения, а нагревания, — величина дополнительного сопротивления гальванометра составляла 1000 ом.

Скорость нагревания в наших опытах применялась большая, но не равномерная, а постоянно замедляющаяся. Длительным рядом пробных экспериментов было установлено, что если включать для нагревания печь ЖС завода «Платиноприбор» сразу на максимальную мощность (6А), то это обеспечивает необходимую конечную степень нагрева и достаточно выразительный характер получаемых кривых. Поэтому, хотя в схеме (см. фиг. 4) и предусмотрен регулирующий питание печи трансформатор, на практике можно обходиться без него, и мы им не пользовались.

Принятый режим разогрева печи давал скорость нагревания в начальный период записи 20—25°, а конечный — около 10° в минуту. При регистрации охлаждения, в интервале 750—500°, когда ток выключался полностью, скорость спада температуры составляла около 15° в минуту.

Опытным путем было установлено также, что для получения вполне удовлетворительных термограмм достаточны навески в 1 г (и для образца, и для эталона). Специально подчеркиваем, что, рассчитывая на получение количественных результатов, мы обязаны были придерживаться единых норм производства анализов, в том числе и постоянства навесок, как при получении эталонных кривых отдельных минералов, так и при изучении искусственных смесей из них, а в дальнейшем, и конкретных пород, и мы этому строго следовали.

Время регистрации отдельных процессов с учетом перерывов между отдельными этапами нагревания и охлаждения составляло около 70 минут. К этому надо прибавить приблизительно такое же время на подготовку к анализу (растирание проб, взвешивание, заполнение камер и др.), а также на обработку данных регистрации (построение соответствующих кривых, вычисление количественного минерального состава). В итоге, в течение восьмичасового рабочего дня удавалось проводить до трех анализов. В общем это неплохая производительность. Что касается анализа по существу, то об этом будет сказано несколько ниже.

Итак, следующие методические условия были положены в основу проведенных экспериментов:

1. Навески образца и эталона (прокаленный при 1300° каолин) во всех опытах одинаковы — 1 г для каждого.

2. Одинаковое нагревание образца, эталона и микротигля достигается применением теплопроводного никелевого блока.

3. Процесс нагревания осуществляется в однотипных печах и всегда при одном и том же режиме питания током (начальный ток 6А без дальнейшей регулировки).

4. Регистрируются через каждую минуту: а) вес пробы, б) температура и в) отклонение дифференциального гальванометра от нулевого положения.

5. Процесс регистрации делится на три этапа: 1) нагревание до 750° (дополнительное сопротивление дифференциального гальванометра 1000 ом, скорость нагревания приблизительно 25—20° в минуту), 2) охлаждение от 750 до 500—480° (дополнительное сопротивление гальванометра выключено, скорость охлаждения приблизительно 15° в минуту) и 3) нагревание от 500—600 до 1100° (дополнительное сопротивление снова 1000 ом, скорость нагревания постепенно снижается от 20 до 10° в минуту).

6. Масштаб построения соответствующих кривых одинаков для всех анализов.

Для создания пирометрической установки приведенного на фиг. 1 типа нужна следующая основная аппаратура:

1) Пирометр Курнакова	1
2) Зеркальные гальванометры	2
3) Магазины сопротивления (штепсельные или курбельные)	2
4) Торзионные весы на 500 мг	1
5) Трубчатые печи ЖС завода «Платиноприбор»	2
6) Специальный штатив для печей, весов и термопары . .	1
7) Дифференциальная термopapa	1
8) Никелевый блок для нагревания анализируемых объектов	1
9) Микротигли из кварцевого стекла: объем 0,1—0,2 см ³ , вес 80—150 мг	30
10) Платиновая проволока, диам. 0,02—0,05 мм	2 г
11) Амперметр 10—15А	1
12) Сосуд Дьюара (цилиндрический), 250 см ³	1

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ИСКУССТВЕННЫХ СМЕСЕЙ МИНЕРАЛОВ

Для приготовления искусственных смесей были взяты: 1) отмученный просьяновский каолин, 2) крупнокристаллический кособродский диаспор, отмытый предварительно соляной кислотой от механических примесей гидратов окиси железа, 3) пиррофиллит (в действительности тонкоагрегатная смесь пиррофиллита и слюдистых минералов, загрязненная гипсом) и 4) горный хрусталь. Содержание воды в трех первых из них определено динамическим взвешиванием при нагревании. Соответствующие кривые приведены на фиг. 1, а цифровые данные — в табл. 1. Кривые нагревания этих минералов приведены на фиг. 2.

Таблица 1
Потеря веса при нагревании до 1000° исходных каолина, диаспора и пиррофиллита (%)

№ п/п	Каолин	Диаспор	Пиррофиллит
1	13,18	15,12	6,40
2	13,81	14,44	6,60
3	13,80	14,97	6,21
Среднее	13,26	14,84	6,40

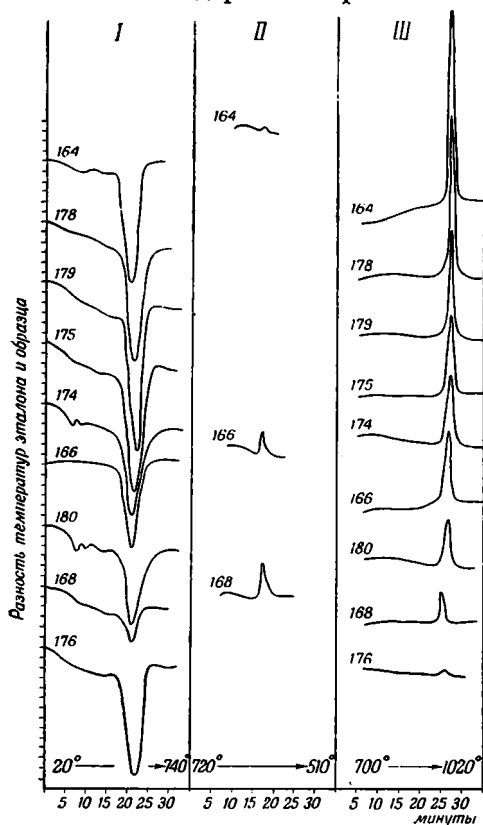
Выведенное среднее содержание воды в рассматриваемых минералах взято за основу при всех дальнейших расчетах.

А. Смеси из двух минералов

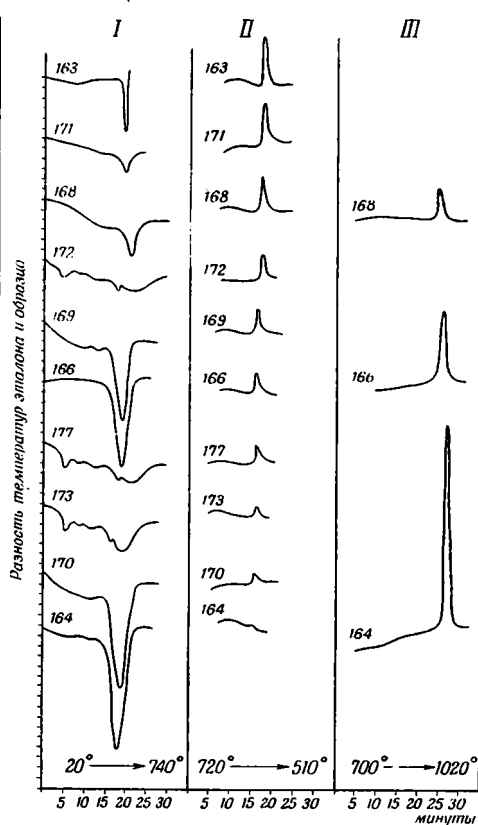
Решение намеченного выше вопроса о характере сопряженности площадей пиков на термограммах для каолина и кварца с весовым содержанием этих минералов в смесях осуществлено регистрацией кривых нагревания и охлаждения нижеследующих бинарных смесей (табл. 2).

Взятые четыре минерала могут дать пять рядов комбинаций по два минерала при условии обязательного включения в смесь каолина или кварца. Ряды эти соответственно: каолин — кварц, каолин — диаспор, каолин — пиррофиллит, кварц — диаспор и кварц — пиррофиллит. Каж-

дый из рядов, как показано в табл. 2, представлен тремя отдельными смесями, причем смеси эти характеризуются приблизительно равномерным изменением содержания фазовых составляющих.



Фиг. 5. Дифференциальные кривые нагревания (I, III) и охлаждения (II) бинарных смесей каолин — кварц, каолин — диаспор, каолин — пиррофиллит.



Фиг. 6. Дифференциальные кривые нагревания (I, III) и охлаждения (II) бинарных смесей кварц — каолин, кварц — диаспор, кварц — пиррофиллит.

Таким образом, в табл. 2 предусмотрено то минимальное количество образцов, которое должно быть испытано, чтобы получить достаточно надежный ответ на поставленный выше вопрос. Вместе с тем, в ней учтены

Таблица 2

Составы смесей из двух минералов (вес. %)

№ обр.	Каолин	Кварц	Диаспор	Пиррофиллит	Навеска (г)	№ обр.	Каолин	Кварц	Диаспор	Пиррофиллит	Навеска (г)
164	95,0	5,0	—	—	1	176	5,0	—	95,0	—	1
178	80,0	—	—	20,0	1	163	—	100,0	—	—	1
179	65,0	—	35,0	—	1	171	—	90,0	10,0	—	1
175	50,0	—	50,0	—	1	172	—	50,0	—	50,0	1
174	50,0	—	—	50,0	1	169	—	50,0	50,0	—	1
166	50,0	50,0	—	—	1	177	—	35,0	—	65,0	1
180	35,0	—	—	65,0	1	170	—	20,0	80,0	—	1
168	20,0	80,0	—	—	1	173	—	20,0	—	80,0	1

также все необходимые комбинации и для освещения второго вопроса — о влиянии на размеры пиков кварца и каолина других минералов смесей вследствие различия теплопроводностей и теплоемкостей последних.

Результаты регистрации кривых нагревания и охлаждения для смесей каолин — кварц, каолин — диаспор и каолин — пирофиллит представлены на фиг. 5, а для рядов кварц — каолин, кварц — диаспор и кварц — пирофиллит на фиг. 6. Термограммы на фигурах, для большей наглядности, расположены в порядке убывания каолина или кварца, сверху вниз.

Совокупность представленных на фиг. 5 и 6 данных характерна в том смысле, что по мере убывания в смесях кварца или каолина соответственно убывают и размеры площадей пиков на термограммах, отображающих реакции этих минералов. Это наглядно свидетельствует о том, что между площадями пиков и содержанием означенных минералов в данных смесях существует прямая и притом простая зависимость, несмотря на то, что в одних случаях кварц или каолин смешан с диаспором, в других — с пирофиллитом, в третьих — друг с другом.

Чтобы установить количественный характер этой зависимости, построена диаграмма (фиг. 7).

Диаграмма эта объединяет результаты подсчета площадей интересующих нас пиков кварца и каолина для всех термограмм фиг. 5 и 6, в зависимости от процентно-вещного содержания этих минералов в соответствующих двойных смесях (табл. 2). На ней различными обозначениями показаны пики кварца и каолина для смесей с диаспором, пирофиллитом или друг с другом.

Полученные на диаграмме две системы ординат для кварца и каолина обуславливают прямолинейный характер интересующих нас сопряженных, причем числовые значения последних практически остаются без изменений, независимо от того, с каким из остальных трех минералов смешаны кварц или каолин. Из этого вытекает, что и для четверных смесей (каолин — кварц — диаспор — пирофиллит) должна существовать та же закономерность, а следовательно, термографический метод количественного определения кварца и каолина применим и к этим смесям. Равным образом выясняется, что нет принципиальных препятствий для приложения данной методики и к естественным высокоглиноземистым породам, поскольку последние в главной части сложены теми же минералами.

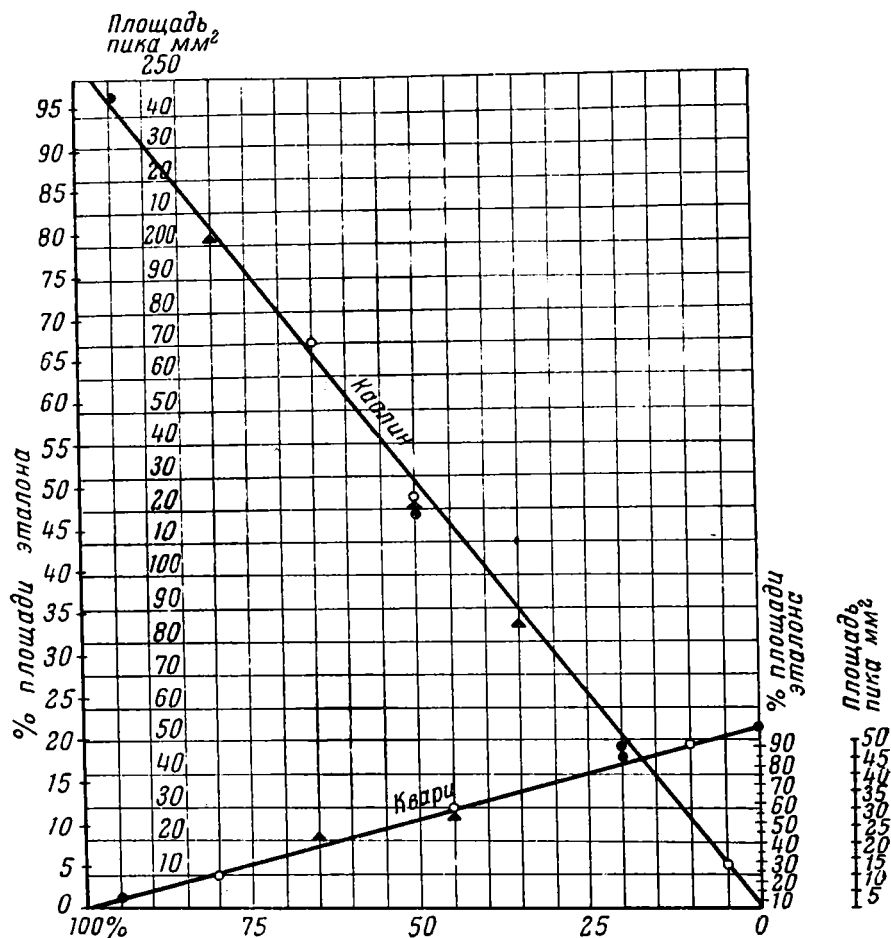
Б. Смеси из четырех минералов

Соответствующие испытания четырехфазных смесей имели целью определить термографически то или иное содержание в них не только каолина и кварца, но также и двух других составляющих: диаспора и пирофиллита. Для этого регистрация кривых нагревания и охлаждения была дополнена, согласно сказанному выше, синхронной с ней регистрацией кривой потери веса.

Одновременно опыты с четырехфазными смесями преследовали цель установления степени точности разрабатываемых термографических определений.

Как и в случае двойных смесей, состав четверных был подобран таким образом, чтобы при наименьшем числе образцов можно было последовательно испытать достаточно большой ряд количественных вариаций каждого минерала в смесях в пределах от 0 до 100%.

В табл. 3 приведены составы этих смесей, а на фиг. 8 их термограммы (дифференциальные кривые нагревания и охлаждения и кривые потери веса).



Фиг. 7. Зависимость величины площади пика на термограмме для каолина и кварца от весового процентного содержания этих минералов в смеси.

Черные кружки — каолин+кварц; белые кружки — каолин+диаспор; кварц+диаспор; треугольники — каолин+пирофиллит; квадраты — кварц+пирофиллит.

Таблица 3

Составы четырехфазных смесей (вес. %)

№ обр.	Каолин	Диаспор	Пирофиллит	Кварц	Сумма	Навеска для кривой нагревания (г)	Навеска для обезвоживания (мг)
190	80,0	15,0	2,0	3,0	100,0	1	104,5
188	60,0	5,0	5,0	30,0	100,0	1	120,5
185	40,0	40,0	15,0	5,0	100,0	1	137,3
184	30,0	30,0	30,0	10,0	100,0	1	140,6
182	25,0	60,0	8,0	7,0	100,0	1	155,8
181	20,0	20,0	20,0	40,0	100,0	1	127,1
189	10,0	10,0	60,0	20,0	100,0	1	128,9
183	8,0	7,0	25,0	60,0	100,0	1	158,0
187	5,0	5,0	10,0	80,0	100,0	1	167,9
191	1,0	18,0	80,0	1,0	100,0	1	127,0
186	2,0	80,0	3,0	15,0	100,0	1	182,1

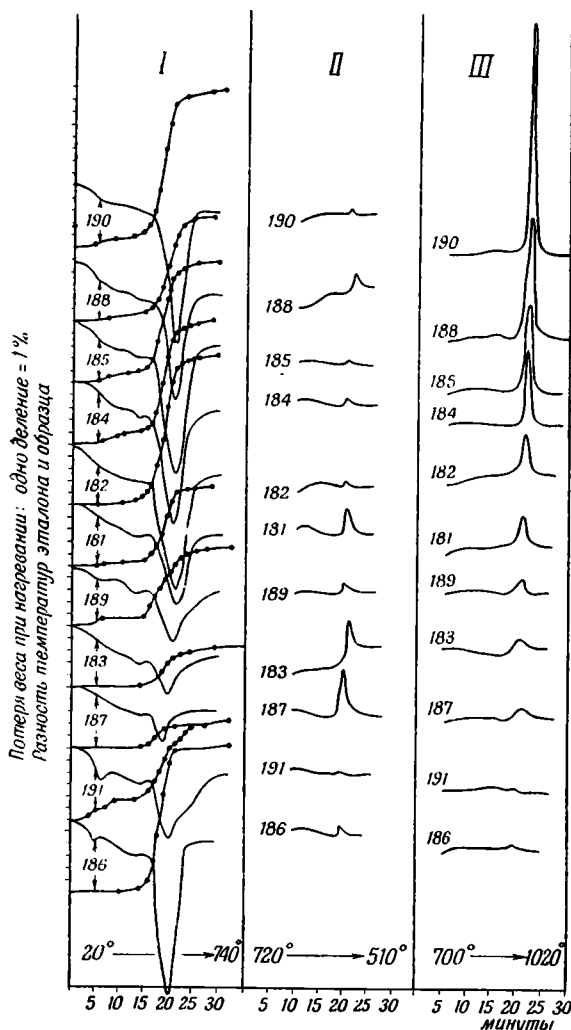
Пересчет полученных термографических данных проведен в такой последовательности:

1. Измерены площади пиков кварца и каолина в процентах от площадей пиков соответствующих эталонов. Тем самым определено количество этих двух минералов в смесях.

2. Вычислено на основании табл. 1 количество связанной с каолином воды. Разность между найденной экспериментально суммарной потерей веса и вычисленной водой каолина отнесена за счет воды диаспора и пирофиллита.

3. По полученной разности, на основании диаграммы, приведенной на фиг. 3, найдено весовое отношение между диаспором и пирофиллитом, а далее, по их суммарному весу, и процентно-весовое содержание каждого в исследованных пробах. Результаты соответствующих пересчетов представлены в табл. 4.

Сопоставляя данные табл. 4 и табл. 3, убеждаемся в почти полном совпадении исходных составов смесей с полученными путем термографических определений. Как правило, расхождения между теми и другими по отдельным минералам составляют 1—2% и лишь в единичных случаях достигают 5%. Беря за показатель точности даже последние результаты, мы все же имеем право считать, что примененная методика вполне удовлетворительно решает задачу количественного определения фазового состава в четверных смесях. Возможная в отдельных случаях погрешность до 5% искупается простотой и быстротой определений.



Фиг. 8. Дифференциальные кривые нагревания (I, III) и охлаждения (II) и кривые изменения веса (кривые с точками) четырехфазных смесей.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОРОД В СОПОСТАВЛЕНИИ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ИХ ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Хорошие результаты количественных фазовых определений в четверных искусственных смесях методом комплексной регистрации кривых нагревания и охлаждения и потери веса, в свете всего изложенного, вполне

Состав смесей по данным кривых нагревания и обезвоживания (вес. %)

№ обр.	Каолин	Диаспор	Пиро- филлит	Кварц	Сумма	Потеря веса	Вода каолина	Весовое отно- шение диа- спора к пиро- филлиту
190	79,0	15,0	3,0	3,0	100,0	12,91	10,47	85 : 15
188	59,0	6,0	5,0	30,0	100,0	8,96	7,82	58 : 42
185	41,0	41,0	18,0	5,0	100,0	12,30	5,43	77 : 23
184	27,0	34,0	29,0	10,0	100,0	10,52	3,58	55 : 45
182	24,0	61,0	9,0	6,0	100,0	12,77	3,18	87 : 13
181	19,0	22,0	17,0	42,0	100,0	6,84	2,51	56 : 44
189	8,0	11,0	61,0	20,0	100,0	6,60	1,06	15 : 85
183	8,0	9,0	19,0	64,0	100,0	3,60	1,00	32 : 68
187	5,5	5,5	7,0	82,0	100,0	1,96	0,72	42 : 58
191	—	23,0	77,0	—	100,0	8,45	—	23 : 77
186	1,0	82,0	2,0	15,0	100,0	12,35	0,13	98 : 2

естественны и понятны. Они, коротко говоря, обуславливаются тем, что кварц и каолин вполне четко определяются непосредственно по площадям характерных для них реакций, а вычисленное содержание остальных минералов очень близко к действительному потому, что заранее точно известно количество воды, связанной с диаспором, пирофиллитом и каолином.

Задача количественно-минералогических определений теми же приемами в конкретных породах более затруднена, так как здесь мы должны при расчете диаспора и пирофиллита исходить из теоретического, а не реального содержания воды в означенных минералах, а также и в каолине. Как известно, реальное содержание воды в каолине обычно очень близко к теоретическому. Поэтому мы не сделаем существенной ошибки в определении суммарного количества воды, связанной с минералами, дополняющими в породе кварц и каолин (поскольку последние определены правильно), если примем для каолина теоретическое содержание в нем воды (14,0%). Максимально возможная в данном случае погрешность порядка одного процента будет непрерывно уменьшаться вместе с уменьшением в породе количества каолина.

Если бы исследуемые породы состояли только из четырех рассматриваемых минералов, то и дальнейшее раздельное количественное определение диаспора и пирофиллита мы могли бы так же просто осуществить, как и в искусственных смесях, исходя из теоретического содержания воды в этих минералах, поскольку реальное содержание воды в них тоже мало отличается от теоретического, благодаря обычно слабо выраженным явлениям изоморфных замещений.

На деле, однако, как мы видели, содержание воды в пирофиллите, выделенном из наших пород, заметно отличается от теоретического, приблизительно на 1,5%. Происходит это потому, что вместо пирофиллита мы имеем дело с механической смесью его и слюдяного минерала. Поэтому, если бы мы в искусственных смесях исходили из теоретического содержания воды в пирофиллите (5,0%), то, например, для пробы с суммарным содержанием воды 10,0% для остатка диаспора и «пирофиллита» мы получили бы весовое соотношение соответствующих минералов как 50 : 50. В отличие от этого, приняв для «пирофиллита» реально определенную воду (6,4%), при том же общем содержании воды для диаспора и «пирофиллита»

(10,0%), искомое отношение минералов получаем равным 43 : 57. Следовательно, в четырехфазных смесях с содержанием диаспора и «пирофиллита» порядка 50% оперирование с теоретическими количествами воды минералов привело бы к завышенному определению количества диаспора и соответственно заниженному пирофиллита приблизительно на 3—4%.

В связи с этим, естественно, возникает вопрос: имеет ли смысл пытаться в остатке от каолина и кварца определять рассматриваемыми приемами содержание диаспора и «пирофиллита», поскольку мы заранее знаем, что «пирофиллит» не есть чистый пирофиллит, а к нему примешаны и другие минералы? Содержание воды в данном минеральном агрегате не будет совпадать с теоретическим количеством воды в пирофиллите, отчего, казалось бы, соотношения диаспора и пирофиллита заведомо будут определены неверно. Мы считаем, что на поставленный вопрос должен быть дан положительный ответ, и вот почему. Как отмечалось выше, пирофиллит в породе представляет собой тонкодисперсную механическую смесь из чешуйчатых образований собственно пирофиллита (преимущественно) и слюдястых минералов. Иногда сюда же в незначительных количествах примешивается гипс. Если вода примесей к пирофиллиту, в том числе и других не рассмотренных ранее водных аксессуарных минералов пород (например, возможного алунита), составляет более 5,0% по отношению к массе всех этих минералов, то при расчете остатка от каолина и кварца на диаспор и прочие минералы («пирофиллит» в искусственных смесях) по теоретическому содержанию воды в диаспоре и пирофиллите получим завышенное содержание диаспора. Если означенной воды будет меньше 5,0%, наоборот, для диаспора будет получена заниженная цифра. Правильное определение весового соотношения диаспора, с одной стороны, и пирофиллита вместе с примесями, с другой, будет достигнуто лишь в том случае, если общее содержание воды в последних будет близким к 5,0% по отношению к их суммарной массе.

Обращаясь к цифрам содержания воды в минералах-примесях к пирофиллиту, а также и в других водных аксессуарных минералах изученных пород, мы видим, что появление в породе гипса или алунита (в них воды соответственно — 21 и 13%) будет вызывать повышение суммарного содержания воды для пирофиллита и примесей против 5,0%.

Наоборот, присутствие мусковита или серицита (4,5% H_2O) будет несколько снижать указанную цифру, а в сущности не окажет на нее заметного влияния.

Гипс, как оказывается, можно учесть и исключить связанную с ним воду, как и воду каолина, из общей потери веса. Он определяется по кривой изменения веса, поскольку выделение воды гипса полностью заканчивается задолго до того, как начинается диссоциация диаспора, каолина и пирофиллита.

Присутствие алунита также легко обнаружить по выделению в процессе нагревания пробы паров SO_3 , отчетливо заметному даже при содержании алунита не более 0,5%. В этом случае, однако, количественное определение пирофиллита вместе с примесями и диаспора, дополняющих кварц, каолинит и гипс до 100%, по рассматриваемой методике невозможно, так как нельзя определить количество алунита вследствие совпадения реакций дегидратации и диссоциации его с реакциями других минералов.

Таким образом, если в породе нет алунита, то наличие в ней слюдястых минералов даже и в значительных количествах не может помешать приблизительно правильному определению весового содержания диаспора. Поскольку количество воды в пирофиллите и слюдах почти одинаково, исходное весовое соотношение при определении диаспора и суммы пиро-

филлита со слюдой (по остаточной после вычета воды каолина и гипса потере веса) должно быть равным 15 (диаспор) : 5 (пирофиллит плюс слюда).

Расчленение суммы пирофиллита и слюды на основании одних лишь термоаналитических данных невозможно. Поскольку это не удастся сделать также и с помощью микроскопа, необходимы поиски иных методов быстрого количественного определения слюд в такого рода породах. Весьма многообещающим в этом смысле, как мы покажем ниже на ряде примеров, является метод прямого спектрографического определения К и Na, разработанный в Институте геологических наук Академии Наук СССР С. А. Боровиком.

Суммируя все только что сказанное, мы приходим к следующему выводу. При условии комплексной регистрации кривой нагревания (и охлаждения) и кривой изменения веса можно ждать приблизительно правильных количественных определений минералов в высокоглиноземистых породах:

а) каолина и кварца — по соотношению площадей их термических эффектов на термограммах для пород и эталонных чистых материалов;

б) гипса — по низкотемпературной, до 300°, потере веса на кривой изменения веса (если он отмечен соответствующими термическими эффектами на кривой нагревания);

в) диаспора и суммы пирофиллита со слюдой — по соотношению 15 : 5 для остаточной потери веса после вычета величин, отвечающих воде гипса и каолина;

г) пирофиллита и слюды — если определены щелочи.

Спрашивается теперь, что можно взять в качестве критерия надежности рассматриваемой методики? Поскольку нет других способов точного количественного определения фазового состава пород рассматриваемого типа, таким критерием может служить лишь сопоставление валового химического анализа этих пород с вычисленным на основании теоретического состава минералов, определенных количественно по рассматриваемому методу. В отношении диаспора критерием правильности количественных термографических определений его может служить также микроскопический просмотр шлифов, поскольку этот минерал весьма резко отличается по своим кристаллооптическим параметрам от всех прочих сопутствующих ему в рассматриваемых породах фаз.

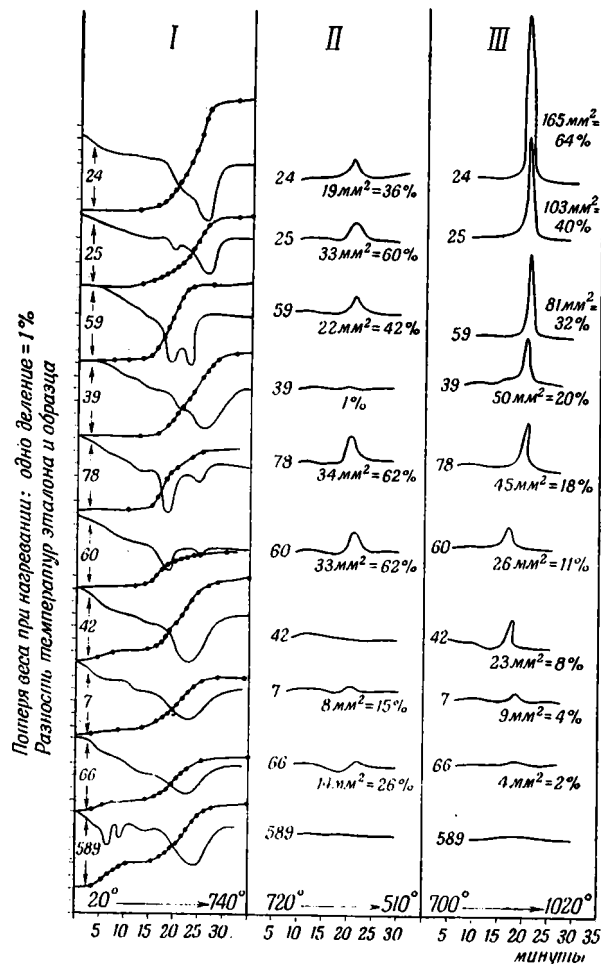
Самой собой разумеется, что должно быть проведено достаточно большое количество подобных сопоставлений, чтобы составить правильное заключение о возможностях использования разрабатываемой методики на практике.

Нами такие сопоставления проведены для двадцати проб пород, характеризующихся большим разнообразием количественных вариаций главных своих минералов. Химические анализы и термографические определения производились из средних проб.

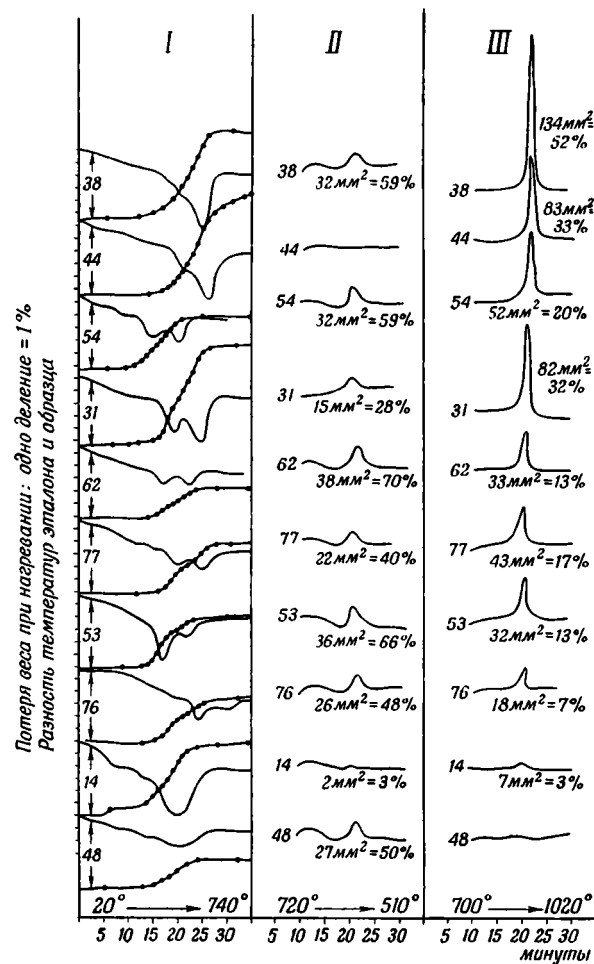
На фиг. 9 и 10 представлены результаты комплексной регистрации дифференциальных кривых нагревания (I, III) с промежуточным охлаждением (II) и кривых изменения веса для этих средних проб.

Итоги обработки полученных термограмм по описанному выше методу, в целях определения в них количества каолина и кварца, гипса, диаспора и суммы пирофиллита со слюдой, даны в табл. 5.

Для пересчета найденных количеств минералов в весовое содержание окислов принят состав: для каолина — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кварца — SiO_2 , гипса — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, диаспора — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пирофиллита — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, мусковита — $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и парагонита — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Количества слюдистых компонентов вычислены, исходя из проведенных С. А. Боровиком спектроскопических определений щелочей, приведенных в табл. 6.



Фиг. 9. Дифференциальные кривые нагревания (I, III) и охлаждения (II) и кривые изменения веса при нагревании высокоглиноземистых пород (первые десять образцов), см. табл. 5.



Фиг. 10. Дифференциальные кривые нагревания (I, III) и охлаждения (II) и кривые изменения веса при нагревании высокоглиноземистых пород (остальные образцы).

Количественный фазовый состав испытанных проб по данным термического анализа

№ обр.	Суммарная потеря веса (%)	Вода као-лина (%)	Вода гипса (%)	Вода осталь-ных (%)	Количество минералов (вес. %)					
					каолин	кварц	гипс	диаспор	пирофил-лит плюс слюда	сумма
24	9,24	8,96	0,20	0,08	64	36	—	—	—	100
25	5,84	5,60	0,24	—	40	60	—	—	—	100
59	6,87	4,48	0,32	2,07	32	56	2.	10	—	100
39	7,30	2,80	0,16	4,34	20	1	—	4	75	100
78	4,99	2,12	0,10	2,77	18	62	—	18	2	100
60	2,96	1,54	0,07	1,35	11	62	—	—	27	100
42	6,95	1,26	0,76	4,93	9	—	4	5	82	100
7	4,65	0,56	0,77	3,32	4	15	4	—	77	100
66	4,55	0,28	0,76	3,51	2	26	3	—	69	100
589	6,67	—	1,78	4,89	—	—	9	—	91	100
38	7,45	7,20	0,25	—	52	48	—	—	—	100
44	8,57	4,62	0,10	3,85	33	—	—	5	62	100
54	4,32	2,80	0,26	1,26	20	66	—	6	8	100
31	8,50	4,48	0,26	3,76	32	34	1	21	12	100
62	2,63	1,82	0,15	0,66	13	77	—	8	2	100
77	4,57	2,38	0,10	2,09	17	40	—	—	43	100
53	4,08	1,82	0,07	2,19	13	66	—	12	9	100
76	4,15	0,98	0,15	3,02	7	48	—	9	36	100
14	6,18	0,42	0,78	4,98	3	3	4	5	85	100
48	2,81	—	0,19	2,62	—	50	—	3	47	100

Для шести образцов спектроскопическое определение щелочей не производилось, поскольку на основании тщательного просмотра ряда шлифов было установлено, что слюды в них не содержится. По сумме рассчитанных слюд найдено для каждого образца содержание пирофиллита.

В табл. 7 приведены окончательные результаты определения фазового состава испытанных пород.

В соответствии с данными табл. 7 вычисляется валовой химический состав испытанных пород (табл. 8).

В табл. 9 приведен химический состав тех же образцов по данным прямого химического анализа.

Если сопоставить табл. 8 и 9 в отношении главных по содержанию окислов SiO_2 , Al_2O_3 и H_2O , что, собственно, мы только и вправе сделать, учитывая низкую точность наших термоаналитических определений, то получим следующую картину.

Расхождения между цифрами прямых химических определений и нашими составляют:

По кремнезему			По глиновому			По воде	
Меньше 1%	3 случая		Меньше 1%	8 случаев		Расхождения во	
» 2%	4 »		» 2%	6 »		всех случаях	
» 3%	5 случаев		» 3%	4 случая		меньше 1%	
» 4%	4 случая		» 4%	1 случай			
» 5%	3 »		» 9%	1 »			
» 6%	1 случай						
Всего 20 случаев			Всего 20 случаев				

Таблица 6

**Содержание щелочей в испытанных средних пробах
по спектроскопическим данным
(вес. %)**

№ обр.	K	Na	K ₂ O	Na ₂ O
24	0,021	0,003	0,025	0,004
39	0,022	0,022	0,027	0,030
78	0,008	0,003	0,009	0,004
60	0,008	0,002	0,009	0,003
42	4,07	0,8	4,90	1,08
7	4,1	0,88	4,94	1,12
66	1,06	0,14	1,28	0,18
589	3,72	0,53	4,48	0,71
38	0,01	0,004	0,012	0,005
44	0,007	0,007	0,008	0,009
77	3,2	0,31	3,85	0,421
76	0,009	0,006	0,01	0,007
14	3,6	0,15	4,33	0,20
48	1,07	0,2	1,28	0,27

Таблица 7

**Содержание каолина, кварца, гипса, диаспора, пиррофиллита и слюды
в испытанных породах, по данным термоаналитического
и спектроскопического исследования (вес. %)**

№ обр.	Каолин	Кварц	Гипс	Диаспор	Пирро- филлит	Мусковит	Парагонит	Сумма
24	64	36	—	—	—	—	—	100
25	40	60	—	—	—	—	—	100
59	32	56	2	10	—	—	—	100
39	20	1	—	4	74,5	0,2	0,3	100
78	18	62	—	18	2	—	—	100
60	11	62	—	—	27	—	—	100
42	9	—	4	5	27	41,5	13,5	100
7	4	15	4	—	21,4	41,8	13,8	100
66	2	26	3	—	56	10,8	2,2	100
589	—	—	9	—	44,3	38	8,7	100
38	52	48	—	—	—	—	—	100
44	33	—	—	5	62	—	—	100
54	20	66	—	6	8	—	—	100
31	32	34	1	21	12	—	—	100
62	13	77	—	8	2	—	—	100
77	17	40	—	—	5,2	32,6	5,2	100
53	13	66	—	12	9	—	—	100
76	7	48	—	9	36	—	—	100
14	3	3	4	5	46	36,6	2,4	100
48	—	50	—	3	32,9	10,8	3,3	100

Химический состав (в %) испытанных проб, вычисленный по данным термоаналитических и спектроскопических анализов

Оксиды	Номера образцов																			
	24	25	59	39	78	60	42	7	66	589	38	44	54	31	62	77	53	76	14	48
SiO ₂ . .	65,7	78,6	70,90	60,22	71,70	85,10	47,31	56,52	70,22	50,88	72,18	56,75	80,64	56,88	84,38	68,56	78,04	75,27	52,83	78,38
TiO ₂ . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ . .	25,3	15,8	21,10	32,58	22,97	12,00	36,85	29,27	21,67	30,65	20,54	34,78	15,26	33,89	12,50	22,83	17,89	20,60	33,41	17,34
Fe ₂ O ₃ . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO . . .	—	—	0,07	—	—	—	1,30	1,30	0,98	2,92	—	—	0,32	—	—	—	—	—	1,30	—
K ₂ O . . .	Следы	Следы	Следы	0,02	Следы	Следы	4,88	4,93	1,27	4,48	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	3,84	Следы	Следы	4,40	1,27
Na ₂ O . .	»	»	»	0,03	»	»	1,10	1,12	0,18	0,71	»	»	»	»	»	0,42	»	»	0,20	0,27
H ₂ O . . .	9,0	5,6	6,40	7,15	5,33	2,90	6,70	5,00	4,34	6,22	7,28	8,47	4,10	8,44	3,12	4,35	4,07	4,13	5,96	2,74
SO ₃ . . .	—	—	0,90	—	—	—	1,86	1,86	1,34	4,19	—	—	—	0,47	—	—	—	—	1,90	—
Сумма .	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Химический состав (в %) испытанных пород по данным прямых химических определений (анализы выполнены в Центральной химической лаборатории Института геологических наук Академии Наук СССР)

Окислы	Номера образцов																			
	24	25	59	39	78	60	42	7	66	589	38	44	54	31	62	77	53	76	14	48
SiO ₂ . .	61,08	76,52	69,99	58,09	70,48	83,10	49,52	56,82	67,08	45,35	68,12	55,00	79,02	60,0	86,35	72,86	76,52	75,67	48,95	75,07
TiO ₂ . .	—	0,12	—	—	—	0,11	0,19	—	0,20	—	0,24	—	—	—	—	—	0,07	—	—	—
Al ₂ O ₃ . .	28,82	16,00	23,57	34,66	23,00	12,11	36,31	28,87	23,48	39,12	22,18	36,08	15,97	31,32	11,22	20,30	17,68	19,37	34,76	18,01
Fe ₂ O ₃ . .	—	0,48	—	—	—	0,03	0,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,64	—	—	—
FeO . . .	—	0,22	—	—	—	0,50	0,22	—	—	—	0,14	—	—	—	—	—	0,43	—	—	—
MnO . . .	—	Нет	—	—	—	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Нет	—	—	—
MgO . . .	—	0,07	—	—	—	0,12	0,20	—	—	0,50	0,29	—	—	—	—	—	0,11	—	—	—
CaO . . .	—	0,60	—	—	—	0,10	0,92	4,00	0,90	2,33	1,06	—	—	—	—	—	0,44	—	1,33	—
K ₂ O . . .	—	0,12	0,07	—	0,26	0,08	4,64	4,95	2,72	5,80	0,16	0,08	—	—	—	—	0,04	0,08	6,25	3,69
Na ₂ O . . .	—				1,38(?)	Не обн.	0,28	0,80	0,80	1,11	—						—	—	1,23	0,60
H ₂ O . . .	9,80	5,69	6,40	6,83	4,92	3,28	6,57	4,53	4,27	6,54	7,45	8,43	4,40	7,77	3,00	4,40	4,40	3,96	6,03	2,63
SO ₃ . . .	—	—	—	—	—	0,02	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма .	99,70	99,82	100,03	99,58	100,04	99,45	99,22	99,97	99,45	100,75	99,64	99,51	99,47	99,09	100,57	97,56	100,33	99,08	98,55	100,05

Как видим, совпадение составов для большинства образцов получилось удовлетворительное, а это значит, что и количественный фазовый состав этих образцов термоаналитически определен приблизительно правильно.

Приведенные материалы, как кажется автору, дают основание считать, что термоаналитическая методика может оказаться полезной как средство быстрой полуколичественной расшифровки фазового состава пород, подобных описанным выше.

Методические изыскания в этом направлении надо продолжать.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Б а й к о в А. А. О полиморфизме никеля. Журн. Русск. металлург. общ., 1910, № 5, 1—5.
- Б е р г Л. Г., Н и к о л а е в А. В. и Р о д е Е. Я. Термография. Изд. Акад. Наук СССР, 1944.
- Б е р г Л. Г. и Ц у р и н о в Г. Г. Пирометр Курнакова. Изд. Акад. Наук СССР, 1942.
- Г о р б у н о в Н. И. и Ш у р ы г и н а Е. А. Кривые нагревания минералов, встречающихся в почвах и породах. Почвоведение, 1950, № 6, 367—373.
- К у р н а к о в Н. С. Новая форма регистрирующего пирометра. Изв. СПб. политехн. инст., 1904, 1, 183. Собр. избр. работ Н. С. Курнакова, т. 1. ОНТИ, 1938.
- Ц в е т к о в А. И. Введение в методику термоаналитических исследований. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1949, вып. 120, петрогр. сер., № 35, 3—55.
- Ц в е т к о в А. И. 1. Динамическое взвешивание при нагревании как метод фазового анализа минеральных образований. Тр. 4-го совещ. по эксперим. минер. и петрогр., т. 1, Изд. Акад. Наук СССР, 1951, 8—19.
- Ц в е т к о в А. И. 2. Новый скоростной химический и фазовый анализ известняков и доломитов. Докл. Акад. Наук СССР, 1951, 79, № 2, 295—298.
-

А. И. ЦВЕТКОВ и Е. П. ВАЛЬЯШИХИНА

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СУЛЬФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Термоаналитическое исследование минералов группы сульфатов поставлено нами в том же плане, как и работа А. И. Цветкова, В. П. Ивановой и К. М. Феодотьева (1949). Оно, собственно, является продолжением этой работы и так же, как она, преследует две основные цели: 1) дать эталонные термограммы для минералов означенной группы и 2) расшифровать природу реакций, проходящих в них при нагревании. Поскольку многие минералы группы сульфатов представляют существенный интерес как сырье для различных отраслей промышленности, а вместе с тем характер сульфатов, присущих тому или иному минеральному парагенезису, помогает воссоздать физико-химическую обстановку возникновения этого парагенезиса, — постановка обеих этих задач вполне своевременна.

Для решения первой задачи мы применили общепринятую в практике минералого-петрографических лабораторий Советского Союза методику регистрации кривых нагревания Н. С. Курнакова (1904) — А. А. Байкова (1910), т. е. одновременную запись дифференциальной кривой в координатах время — температур эталона и образца и температурной кривой в координатах время — температура. Обе кривые записывались на пирометре Курнакова при автоматической регулировке процесса нагревания.

Методические подробности и описание аппаратуры, с помощью которой мы получили наши термограммы, даны К. М. Феодотьевым (1953). Что касается дополнительных экспериментальных условий регистрации, то следует заметить, что мы старались для каждого объекта получить, по возможности, наиболее выразительные термограммы, для чего иногда изменяли массу образцов, чувствительность дифференциального гальванометра или, наконец, скорость нагревания. Добиваясь этим отчетливого выявления всех присущих данному соединению термических эффектов, которые могут быть зарегистрированы современной термоаналитической аппаратурой, мы одновременно несколько теряли на том, что по условиям записи термограммы отдельных минералов или даже одного и того же минерала становились несравнимы друг с другом. Впрочем, при решении наших задач это не имело существенного значения.

Вторую задачу — выяснение природы реакций, протекающих в сульфатных минералах при нагревании, несравненно более трудную, мы решали, используя для этого, кроме кривых нагревания, также кристалло-

оптический анализ, рентгенометрию, химический анализ и регистрацию изменений веса. Подробности относительно последней методики даны в работах А. И. Цветкова (1951).

Следует заметить, что, применяя в отдельных случаях в процессе нагревания комплексную синхронную запись — изменения веса и термических эффектов, мы в то же время сознательно отказывались от использования кривых изотермической потери веса, считая, что они не только не помогают интерпретации эффектов на кривой нагревания, но затрудняют ее, поскольку получены в резко различных условиях.

Для своих исследований мы старались применять возможно более чистые образцы из тех, которые нам удавалось получить из музейных коллекций или от отдельных специалистов. В тех случаях, когда чистота препарата вызывала сомнения, или химический анализ определенно указывал на сильную загрязненность минерала «вредными для термограммы» примесями, мы применяли химически чистые искусственные препараты, многократно убеждаясь предварительно в принципиальном тождестве термограмм этого искусственного препарата и природного минерала. В дальнейшем мы всюду отмечаем, когда применялся искусственный препарат, а когда — природный минерал.

По группе сульфатов, как известно, существует огромная литература, особенно в части многоводных их кристаллогидратов. Сразу же оговоримся, что в своем исследовании мы не делаем попытки решать вопрос о том, какие гидраты и при каких условиях могут образовывать сульфаты данного конкретного металла или металлов, а ставим себе задачей объяснение поведения сульфатов в условиях регистрации кривой нагревания, т. е. при равномерном и относительно быстром нагревании. Естественно, что в разрешении этой задачи мы не можем ждать большой помощи от упомянутой специальной литературы, а должны обратиться к нашим предшественникам термоаналитикам, посвятившим свои исследования интересующим нас образованиям.

Вопросы термического исследования различных сульфатов освещаются в работах: Л. Г. Берга и А. В. Николаева (1940), Л. Г. Берга, А. В. Николаева и Е. Я. Роде (1944), В. П. Ивановой (1945). В. П. Ивановой и К. М. Феодотьева (1945), Г. Л. Пиотровского (1947), Кашкая Мир-Али (1939), Д. П. Сердюченко (1951) и др.

Из иностранных отметим лишь работы самого последнего времени, поскольку они как бы подводят итоги зарубежной науки по данному вопросу. Назовем, во-первых, работу Кульпа и Адлера (Kulp a. Adler, 1950) по ярозитам и, во-вторых, обширное исследование итальянца Кокко (Соссо, 1952), охватывающее большое количество (44) природных сульфатных минералов.

В первой из этих двух работ в качестве эталонных приводятся термограммы почти всех разновидностей ярозитов, причем иногда один и тот же вид иллюстрируется несколькими термограммами образцов различных месторождений США. Все основные эффекты термограмм расшифровываются, причем главным вспомогательным средством служит рентгеновский анализ, применяемый на отдельных этапах нагревания. Химический анализ применен лишь полуколичественный, а кристаллооптических наблюдений ни над исходными материалами, ни над промежуточными продуктами при нагревании не сделано.

Вторая работа претендует на то, чтобы дать эталонные термограммы для охваченных в ней 44 минералов. Однако для этого нет достаточных оснований. Хотя автор в каждом отдельном случае отмечает, что исследовался минерал предельной чистоты (химических анализов не приводится, а дается обычно ссылка на прозрачность кристаллов или на совпадение констант их с таковыми для химически чистых соединений),

многие термограммы вызывают большое недоумение. Они характеризуются наличием необычных для данного сульфата (если он химически чист) термических эффектов. Объяснение этих эффектов дается подчас совершенно фантастическое. В общем характер большинства термограмм таков, что приходится сделать вывод о крайне несовершенной их регистрации.

Коротко говоря, ни та, ни другая работа нас не удовлетворяет ни со стороны термографической характеристики сульфатов, ни, тем более, в отношении интерпретации процессов. Конкретно об ошибках названных иностранных ученых мы будем говорить в специальной части нашей работы, при описании отдельных минералов.

В процессе выполнения экспериментальных исследований большую помощь нам оказали Н. Ф. Соловьева и А. С. Скрипкина: первая — регистрацией термограмм, проведенной на высоком техническом уровне, вторая — тщательными визуальными наблюдениями процессов изменения веса, синхронных с термическими эффектами.

1. ГРУППА БАРИТА¹

К этой группе относятся сернокислые соединения бария, стронция и свинца, представляющие собой безводные минералы — барит, целестин и англезит. Некоторые исследователи (Ларсен и Берман, 1937, и др.) относят сюда также и сульфат кальция — ангидрит, хотя он, вследствие относительно малых размеров радиуса иона Ca^{++} , существенно отличается от названных выше сульфатов как по форме кристаллов, так и по кристаллической структуре.

Общими для всех названных сульфатов являются кристаллизация в ромбической сингонии, двуосность и положительный оптический характер при малом угле оптических осей, за исключением англезита, для которого $2V=60-75^\circ$.

А. Барит — BaSO_4

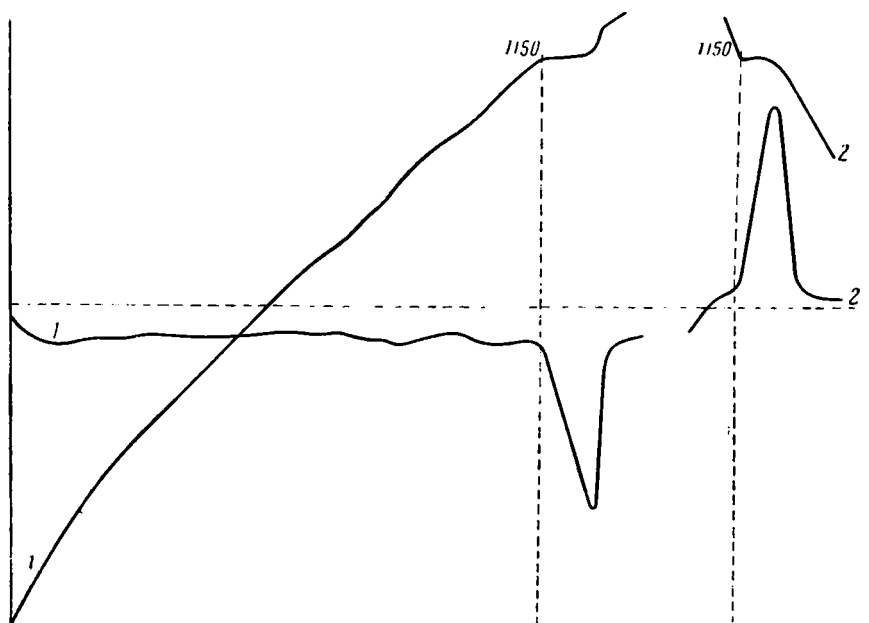
Среди безводных сульфатов барит является широко распространенным минералом. Он может образоваться различными путями, но лишь в условиях низких температур и высокого парциального давления кислорода, в силу чего не встречается как магматогенный минерал. Поскольку барит находит широкое применение в различных отраслях промышленности — химической, резиновой, бумажной, при бурении скважин на нефть, в медицине, в электропромышленности и т. д., — все более или менее крупные скопления его представляют существенный практический интерес.

Для снятия термографической характеристики нами использован был барит в виде прозрачного, бесцветного монокристалла, для которого $N_g=1,648\pm0,002$ и $N_p=1,636\pm0,002$. По химическому составу выбранный образец состоял на 99,9% из BaSO_4 (аналитик О. Я. Николаева).

Термограмма этого образца представлена на фиг. 1. Она характеризуется лишь одним термическим эффектом (эндотермическим, при 1150°), что отвечает обратимому полиморфному превращению этого минерала. Обратное превращение при охлаждении совершается столь быстро, что даже мгновенной закалкой, путем выбрасывания на проволочной петле микропробы барита на воздух, не удастся сохранить высокотемпературную модификацию, и потому она не могла быть нами исследована со стороны опти-

¹ Сводная таблица результатов исследования описываемых в работе минералов приводится в конце книги.

ческих свойств. Плавление барита (на термограмме не отображено) наступает при 1580° (Винчелл, 1949).



Фиг. 1. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) барита.

Б. Целестин — SrSO_4

Как и барит, довольно широко распространенный минерал. Обычно встречается среди осадочных образований: песчаников, известняков, гипса, соленосных пластов и т. д. различного геологического возраста. В рудных жилах находится вместе с сульфидами и другими минералами. Химически чистые его образцы характеризуются показателями: $\text{Ng}=1,631$, $\text{Nm}=1,624$, $\text{Nr}=1,622$, $2V=51^{\circ}$.

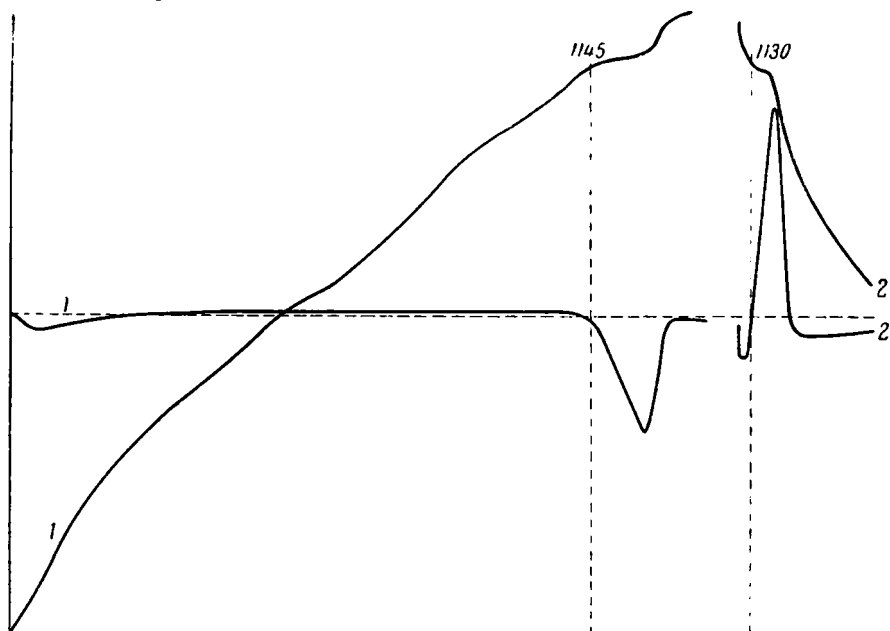
Термоаналитически нами исследован образец чистого монокристаллического целестина. Судя по оптическим константам его ($\text{Ng}=1,631 \pm 0,002$, $\text{Nr}=1,622 \pm 0,002$), он должен был отвечать теоретическому химическому составу этого минерала, как это и оказалось в действительности. По данным аналитика О. Я. Николаевой, он содержит SrO — 56,26 и SO_3 — 43,66, сумма — 99,92%.

Соответствующая этому целестину дифференциальная кривая нагревания приведена на фиг. 2. Подобно бариту, целестин характеризуется обратимым эндотермическим эффектом при 1145° , отображающим реакцию обратимого же полиморфного превращения этого минерала. Температура эффекта и его относительная величина, как видим, для барита и целестина практически совпадают, так что термографически различить их не представляется возможным.

В. Англезит — PbSO_4

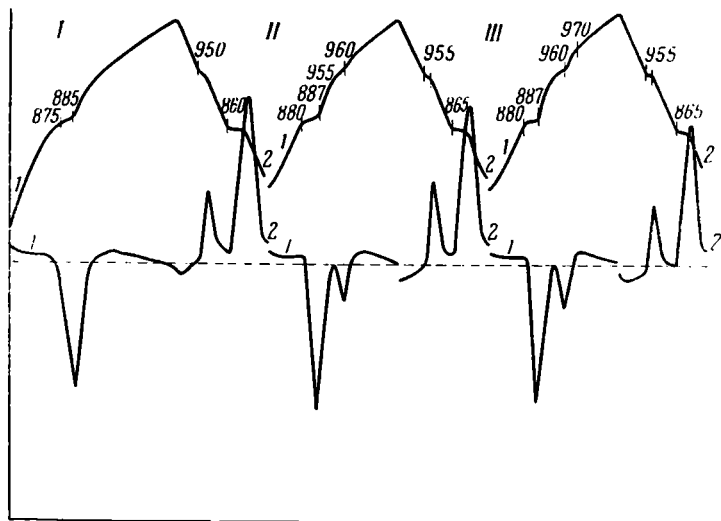
Минерал сравнительно широко распространен. Обычен как вторичный минерал в зоне окисления жил свинцового блеска, где среди пустот нередко образует хорошо индивидуализированные кристаллы. Характеризуется

высоким удельным весом, алмазным блеском. Обычно белый с желтым или зеленым оттенком. Показатели преломления очень высокие: $N_g=1,894$, $N_m=1,882$, $N_p=1,877$.



Фиг. 2. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) целестина.

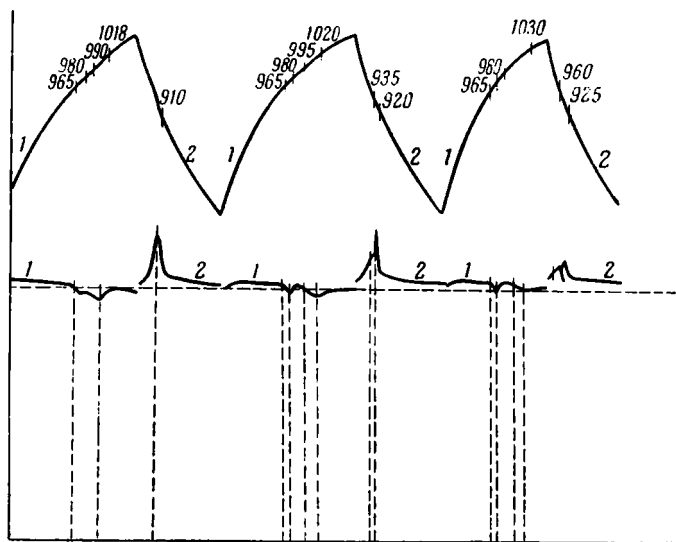
Термоаналитически нами испытаны были два образца англезита: искусственный и природный. Первый строго отвечал теоретическому составу



Фиг. 3. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) синтетического англезита.

этого минерала, второй был заведомо нечистым, но, к сожалению, количество и состав загрязняющих примесей остались нам неизвестны, так как мы не располагали химическим анализом этого образца.

Термограмма искусственного англезита, зарегистрированная при трехкратном чередовании (I, II, III) нагревания и охлаждения в интервале приблизительно 650—1050°, представлена на фиг. 3. Интересной особенностью ее, чем собственно и вызвано было настойчивое повторение нагревания и охлаждения (проверка воспроизводимости), является факт двойного обратимого эффекта. Первый отвечает температуре приблизительно 860°, второй, энергетически менее значительный, — приблизительно 960°. Если первый эффект (860°), относимый к полиморфному превращению, для англезита известен, то относительно второго указания в литературе мы не находим. Последнее, возможно, обуславливается тем, что этот эффект начинает появляться лишь на кривой охлаждения или при повторном нагревании (фиг. 3) и, следовательно, при обычной регистрации одной



Фиг. 4. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) природного англезита, загрязненного примесями.

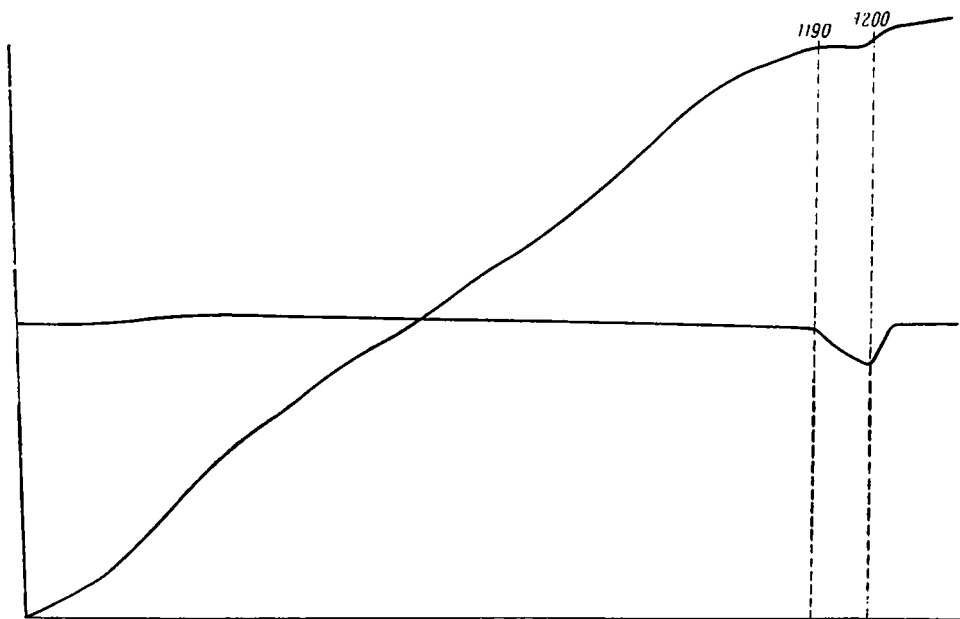
кривой нагревания остается невыявленным. Такое, на первый взгляд, «странное» поведение англезита объясняется тем, что рыхлый при первом нагревании образец его в дальнейшем, при высокой температуре, претерпевает сильную усадку, что создает возможность для проявления при последующих нагреваниях и охлаждениях слабого в энергетическом отношении второго эффекта. Эффект этот, как и первый, является результатом обратимого полиморфного превращения англезита. Попытки получить путем закалки возникающие при нагревании полиморфные модификации англезита не дали желаемого результата, определить же их с помощью рентгеносъемки при высоких температурах мы не имели возможности. Таким образом, вопрос о характере возникающих при нагревании англезита высокотемпературных фаз остался открытым. Температура плавления англезита, как известно, 1080°.

На фиг. 4 представлена термограмма природного англезита. Как и в предыдущем случае, мы наблюдаем здесь две обратимые реакции превращения, различие заключается лишь в том, что температуры их завышены, по сравнению с температурами для англезита теоретического состава, приблизительно на 100°. Без сомнения, это обстоятельство связано с частичным замещением свинца в данном образце другими элементами — барием или стронцием.

По условиям генезиса ангидрит тесно связан с гипсом. Так же как и гипс, образует мощные залежи среди осадочных пород. Оптические константы ангидрита: $N_g=1,614$, $N_m=1,576$, $N_p=1,570$, $2V=42^\circ$.

Термограмму ангидрита мы получим, если исключим из термограммы гипса эффекты его дегидратации. Она характеризуется (фиг. 5) обратимым эффектом полиморфного превращения при 1190° . Плавится ангидрит при 1450° (Винчелл, 1949).

В отмеченной во введении к настоящей статье работе Кокко (1952), посвященной термическому анализу сульфатных минералов, все только что рассмотренные безводные сульфаты также термически охарактеризованы. Однако приведенные для них термограммы вызывают большое



Фиг. 5. Кривые нагревания ангидрита.

недоумение. Так, термограммы барита и целестина характеризуются эндотермическими эффектами не при 1150 и 1145° , как у нас, а соответственно при 800 и 930° , а англезита — для одного образца интенсивным двойным эндотермическим эффектом при $400-500^\circ$ (приблизительно) и относительно гораздо более слабым эндотермическим же эффектом при 870° , а для другого только двойным низкотемпературным пиком. Правда, дифференциальная кривая нагревания для этого второго образца англезита доведена была лишь до 800° по причине аварии во время опыта. Для ангидрита на термограмме вообще не получено ни эндотермических, ни экзотермических эффектов в связи с тем, что кривая доведена лишь до 1000° .

Характерно, что автор, отметив расхождение полученных им результатов с литературными данными, не попытался выяснить до конца причины этих расхождений, а лишь констатировал самый факт. В отношении англезита он, правда, старается найти объяснение для двойного эндотермического прогиба при $400-500^\circ$, связывая его с влиянием примеси сернистого свинца, но явно неудачно, так как сам же отмечает, что этот сернистый

свинец улавливается лишь химическим анализом, а микроскопически не фиксируется.

Как отмечено выше, работа Кокко может служить объектом критики во многих отношениях. И в данном случае несомненно, что автором допущены какие-то серьезные ошибки, скорее всего методического характера, но, возможно, и при выборе самих объектов исследования. Химических анализов минералов Кокко не производил, не приводит он и оптических констант их, так что мысль о возможной неправильной идентификации минерала в том или ином случае вполне допустима. В частности, возможно, что вместо целестина был взят стронцианит, кристаллы которого, по словам автора, были абсолютно ясны и прозрачны. Для стронцианита, как известно (Цветков, 1949), характерно обратимое полиморфное превращение при 930°, и именно при этой температуре находим мы эндотермический эффект на термограмме для целестина у Кокко. Поскольку, кроме того, автор указывает, что его минерал оптически отрицателен, что свойственно стронцианиту, а не целестину, который должен быть положительным, предположение об ошибочном диагностировании минерала делается вполне вероятным.

Очень похожа на термограмму свинцового карбоната (церуссита) термограмма так называемого англезита Кокко. Церусситу свойственен двойной интенсивный эндотермический эффект при 350—450° и значительно меньшая по интенсивности реакция (эндотермическая же) при 820°, и как раз аналогичные эффекты при том же соотношении интенсивностей и приблизительно при тех же температурах мы находим на термограмме Кокко для «англезита».

Несомненно, ошибочна термограмма и для барита, поскольку устанавливаемый ею эндотермический эффект при 800° противоречит всем имеющимся на этот счет литературным данным. Термограмма для ангидрита ничего не дает, так как не доведена до надлежащей температуры.

Коротко говоря, приводимые названным автором термограммы не могут служить эталонными термограммами для сульфатных минералов.

2. ГИПС — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Широко распространенный в природе минерал, образующий нередко крупные месторождения, в больших массах используется в практической деятельности человека, главным образом как строительный материал. Гипс образует нередко мощные слои в осадочных породах, особенно в известняках. Часто встречается совместно с галитом как продукт отложения из соляных водоемов. Легко возникает вследствие гидратации ангидридных толщ. Нередко этот минерал является продуктом разложения сульфидов в присутствии извести, таких, например, как пирит. В изверженных породах гипс является вторичным минералом. Оптические константы гипса: $N_g=1,530$, $N_m=1,523$, $N_p=1,521$.

Как известно, при нагревании гипс теряет свою воду в два приема: при 128° заканчивается выделение трех четвертей воды, причем образуется полугидрат или так называемый штукатурный гипс, а при 163° заканчивается выделение остатка воды и образуется растворимый ангидрит. При дальнейшем нагревании этот последний переходит в «нерастворимый ангидрит» — обжигается намертво.

Термографическому изучению гипса посвящено большое количество работ, начиная с Ле-Шателье, установившего на кривой нагревания его два эндотермических эффекта: I — 120—130° и II — 170—190°.

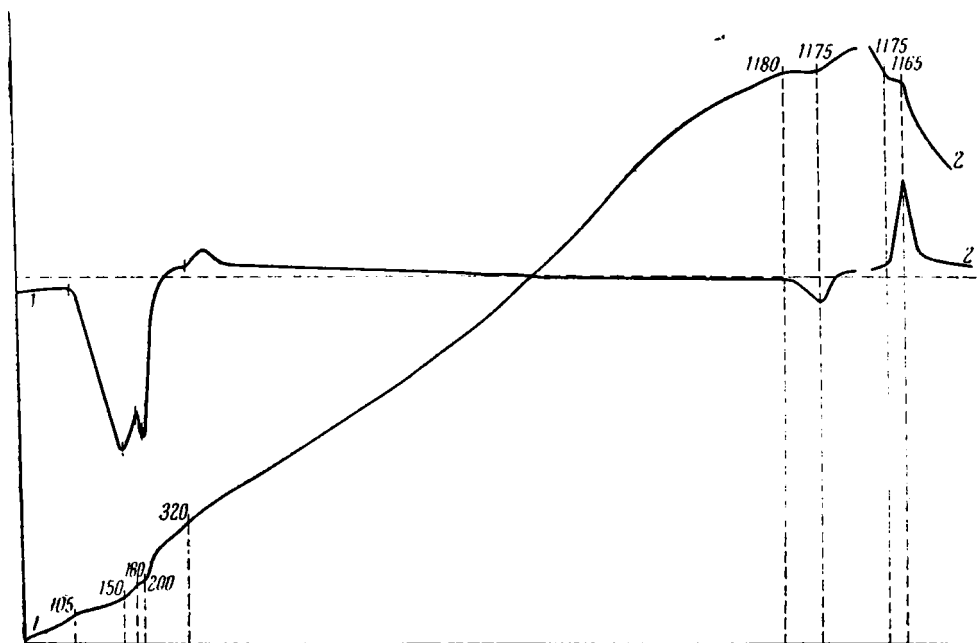
Д. С. Белянкиным и К. М. Феодотьевым (1934) был показан кристаллогидратный характер воды в полугидрате, а не цеолитный, как до того считали многие исследователи.

Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде (1944) установили методом регистрации дифференциальной кривой нагревания экзотермический эффект при $375-385^{\circ}$, отвечающий необратимому превращению в нерастворимый ангидрит. Раньше на термограммах этот эффект не отмечался.

С. Д. Шаргородский (1950) показал на термограмме известное для гипса обратимое превращение при $1180-1200^{\circ}$.

Таким образом, к настоящему времени характерными, присущими гипсу эффектами его термограммы считаются:

1. Двойной эндотермический эффект дегидратации при $130-160^{\circ}$. Выделение воды в отдельных образцах происходит столь энергично, что дифференциальная кривая отклоняется практически по перпендикуляру, а на температурной кривой образуется петля перегрева. Возвращение



Фиг. 6. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) гипса.

кривой к нулевому положению после обезвоживания полугидрата также обычно происходит с большой скоростью.

2. Экзотермический эффект при 370° необратимого превращения в нерастворимый ангидрит. Обычно выражен довольно слабо.

3. Эндотермический обратимый эффект полиморфного превращения при $1180-1200^{\circ}$.

Записанная нами кривая нагревания для прозрачного гипса: $\text{CaO} - 32,84$, $\text{SO}_3 - 46,59$, $\text{H}_2\text{O} - 21,16$, сумма — $100,59\%$; $\text{Ng} = 1,530 \pm 0,002$, $\text{Nr} = 1,521 \pm 0,003$, т. е. практически совершенно чистого, характеризуется всеми рассмотренными эффектами (I — $105-180^{\circ}$, II — 320° и III — 1180°) и может служить термографическим эталоном этого минерала (фиг. 6). Что касается возможности образования в процессе нагревания гипса так называемого эстрихгипса — продукта, получающегося вследствие частичного разложения сульфата, о котором подробно говорит в своем капитальном труде, посвященном гипсу, П. П. Будников (1933), то термографически это явление не отражается. Вероятнее всего, что в условиях относительно быстрого нагревания материала при регистрации

термограммы разложение гипса до 1180° если и происходит, то в ничтожном масштабе, вследствие чего и не улавливается кривой нагревания.

3. СУЛЬФАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вследствие малочисленности минералов этой группы, имевшихся в нашем распоряжении, рассмотрим здесь совместно как безводные, так и водные их разновидности.

А. Масканьит — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

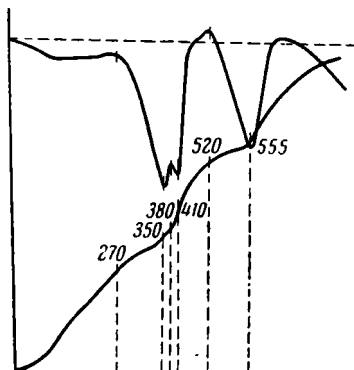
Минерал двусосный, оптически положительный. Показатели преломления: $\text{Ng}=1,533$, $\text{Nm}=1,523$, $\text{Np}=1,521$, $\text{Ng}-\text{Np}=0,012$. При нагревании улетучивается. Растворим в воде. Редкий.

Мы не располагали природным минералом, поэтому для термического испытания принуждены были взять искусственный масканьит. Изучение поведения этого минерала при нагревании было для нас необходимо в связи с задачей расшифровки термограммы аммониевого ярозита. Поскольку, однако, оптические константы искусственного масканьита полностью совпали с таковыми природного, т. е. подтверждалась тождественность того и другого, мы сочли полезным привести термограмму нашего препарата в качестве эталонной для масканьита. Это тем более необходимо сделать, что в литературе имеются явно ошибочные представления относительно поведения масканьита при нагревании. Так, Кокко (1952) для химически анализированного чистого масканьита приводит в качестве эталонной термограмму, на которой обнаружены следующие эндотермические эффекты: I — 180° , II — 400° (восходящая ветвь второго пика прервана двумя небольшими пиками при 425° и 450°), III — 590° и IV — 790° . Никаких объяснений процессам, отображенным перечисленными эффектами, автором не дано.

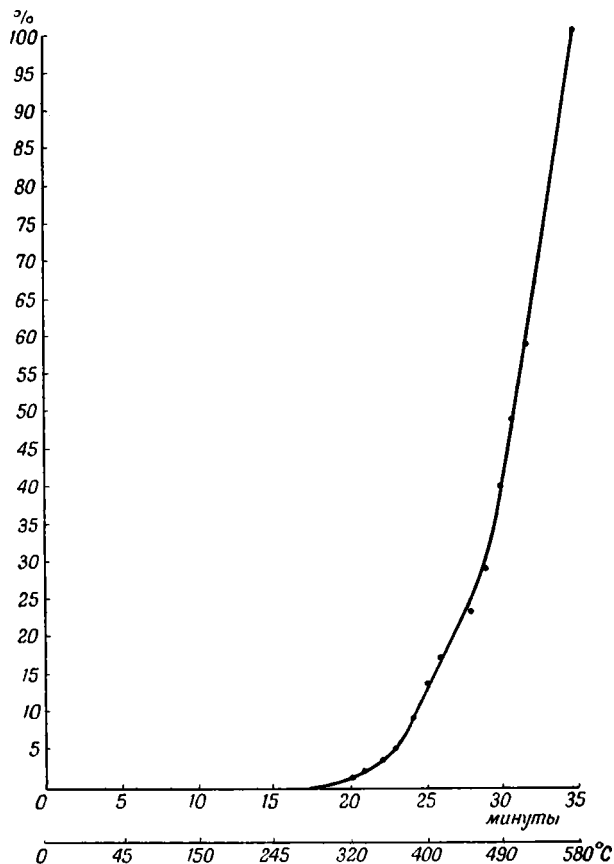
Ошибочность термограммы, приведенной Кокко, очевидна хотя бы потому, что с окончанием эндотермической реакции 590° в тигле ничего не остается, так как препарат при этой температуре полностью испаряется. Эффект при 790° — следствие различия теплоемкости и теплопроводности воздуха и эталона, а не эталона и масканьита, как думает Кокко.

Термограмма нашего химически чистого синтезированного масканьита (фиг. 7) показывает наличие двух эндотермических эффектов: I — $270-410^{\circ}$ (осложненного по восходящей ветви прогибом при $380-410^{\circ}$) и II — $520-555^{\circ}$.

Природа указанных тепловых эффектов выясняется из сопоставления термограммы с кривой изменения веса образца (фиг. 8) при нагревании его с той же скоростью, что и при регистрации термограммы (фиг. 7). Поскольку в процессе первой эндотермической реакции потеря веса сравнительно невелика (теряется всего 3—4%), а первоначальная нейтральная реакция исходной соли с началом этого эффекта резко меняется на кислую, — очевидно, что идет процесс потери аммиака и образование кислой соли: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$. Образование кислой соли ведет к тому, что препарат плавится. На термограмме этому соответствует перегиб при $380-410^{\circ}$. Плавление при этой температуре отчетливо регистрируется также визуально.



Фиг. 7. Кривые нагревания масканьита.



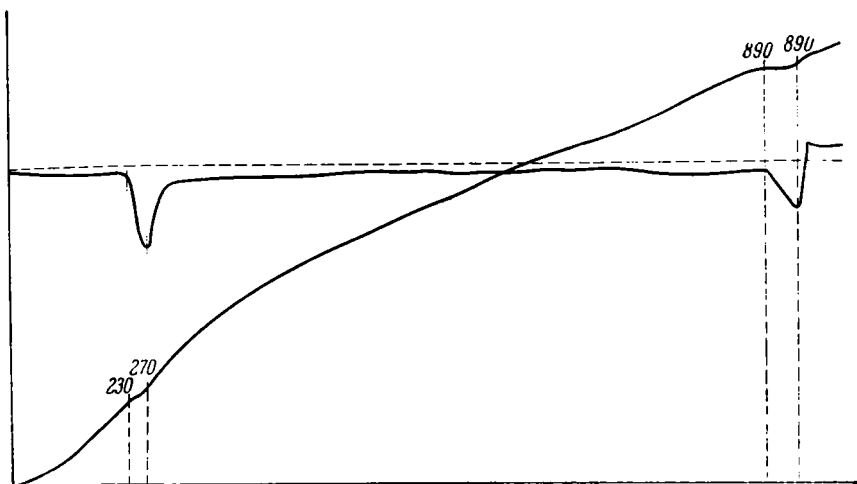
Фиг. 8. Кривая изменения веса масканьита при нагревании.

Вторая эндотермическая реакция (520—555°) — результат диссоциации сульфата на газообразные продукты. Потеря веса в результате этой реакции достигает 100%.

Б. Тенардит — Na_2SO_4

Минерал ромбической сингонии. Показатели преломления: $\text{Ng}=1,485$, $\text{Nm}=1,473$, $\text{Nr}=1,464$. Тв. 2,7, уд. вес 2,68. Легко растворяется в воде.

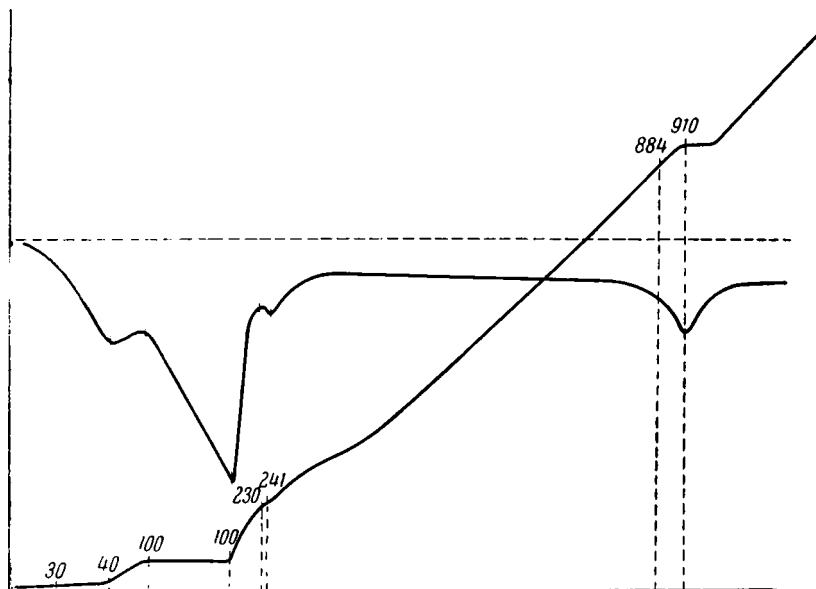
Нами термоаналитически был изучен тенардит из третичных соленосных отложений Тянь-Шаня. Минерал был получен от Н. В. Щербины. Химический состав этого образца: $\text{Na}_2\text{O} = 43,70$, $\text{SO}_3 = 56,59$, сумма — 100,29%. Показатели преломления: $\text{Ng}=1,481 \pm 0,005$, $\text{Nr}=1,466 \pm 0,003$. Поскольку образец оказался весьма чистым, его термограмма (фиг. 9) может считаться типичной для тенардита. На ней зафиксированы два эндотермических эффекта (I — 230—270° и II — 890°). Оба эффекта являются обратимыми. Первый вызван полиморфным превращением сернокислого натрия (инверсия химически чистого сернокислого натрия происходит при 241°), второй — плавлением сернокислого натрия (884°).



Фиг. 9. Кривые нагревания тенардита.

В. Мирабилит — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Природный минерал данного химического состава в больших масштабах образуется в насыщенных натрием и сульфатными анионами соленых водоемах при испарении воды ниже 33° , что обычно происходит в осенне-



Фиг. 10. Кривые нагревания мирабилита.

зимнее время. Используется главным образом для приготовления соды, а также в стекольной, керамической и других отраслях промышленности. Мирабилит кристаллизуется в моноклинной сингонии. Показатели преломления его очень низкие: $N_g=1,398$, $N_m=1,396$, $N_p=1,394$, $N_g-N_p=0,004$. Оптически отрицательный. Тв. 1,5—2,0, уд. вес 1,48. В сухом воздухе постепенно теряет воду и, превращаясь в тенардит, становится бе-

лым порошковатым веществом. При нагревании выше 32° растворяется в собственной кристаллизационной воде.

Термоаналитически нами был исследован химически чистый препарат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, представленный прозрачными кристаллами.

На фиг. 10 приведена его термограмма, на которой зафиксированы четыре эндотермических эффекта, объясняемые нами следующим образом:

I эффект ($30-40^{\circ}$) — за счет плавления.

II эффект (100°) — выкипание раствора до образования безводного Na_2SO_4 .

III эффект ($230-241^{\circ}$) относится уже собственно к тенардиту, представляя собой результат обратимого превращения Na_2SO_4 .

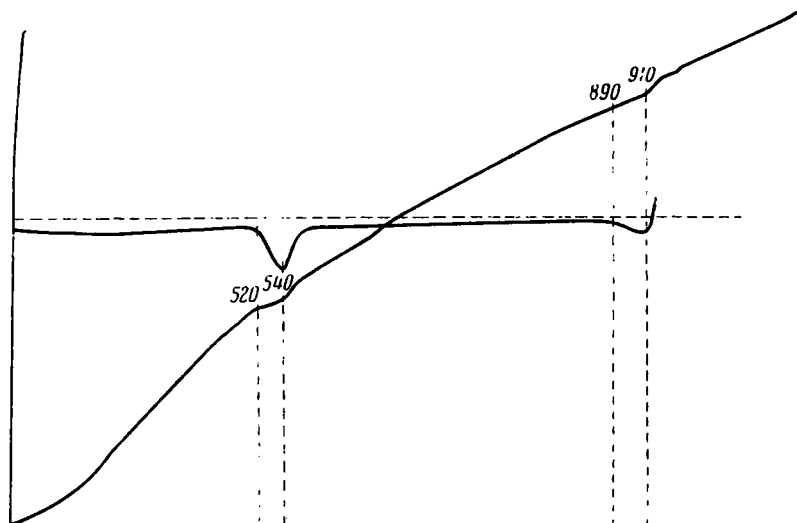
IV эффект ($884-910^{\circ}$) — плавление сернокислого натрия.

4. ДВОЙНЫЕ СУЛЬФАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Минералы этой группы обычно распространены среди отложений соляных залежей, где, как правило, встречаются в ассоциации с галоидными солями, а также некоторыми другими сульфатами. Из них нами термоаналитически проанализированы глауберит, астраханит и полигалит.

А. Глауберит — $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$

Минерал двуосный и имеет следующие показатели преломления: $\text{Ng}=1,536$, $\text{Nm}=1,532$, $\text{Nr}=1,515$, $\text{Ng}-\text{Nr}=0,021$. Тв. 3, уд. вес 2,85. Растворяется в HCl .

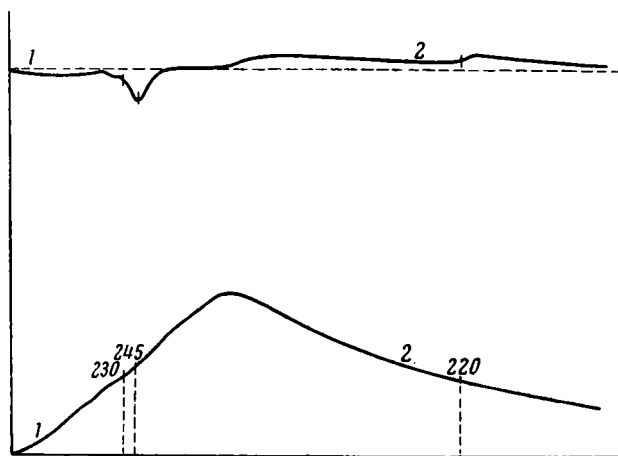


Фиг. 11. Кривые нагревания глауберита.

Термографически нами был изучен образец глауберита из коллекции Н. В. Щербины из третичных соленосных отложений Тянь-Шаня. Химический состав его следующий: CaSO_4 — 49,49, Na_2SO_4 — 49,75, NaCl — 0,14, CaCO_3 — 0,20, R_2O_3 — 0,26, сумма — 99,84%.

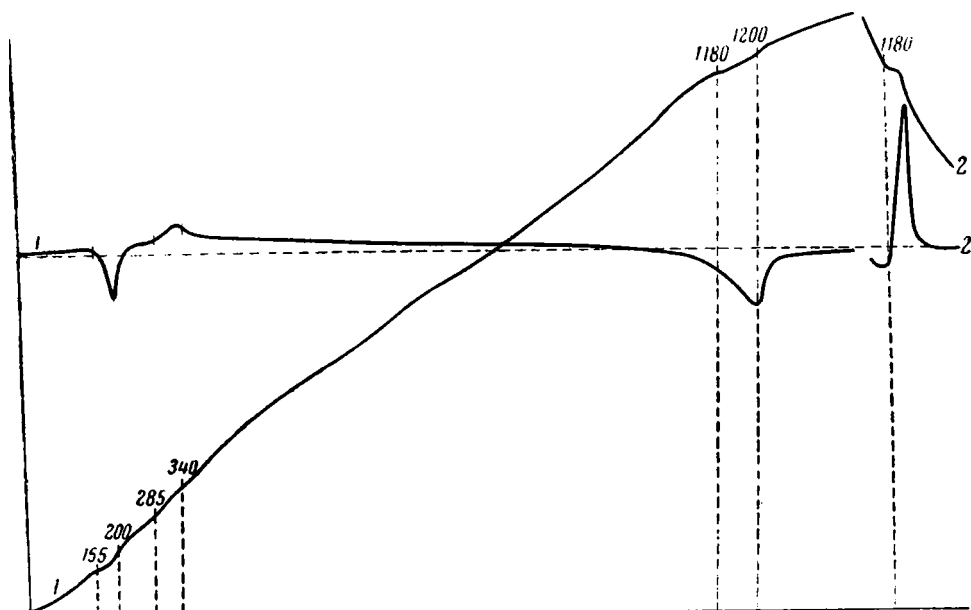
На фиг. 11 приведена термограмма этого образца. На ней зафиксированы два эндотермических эффекта (I — $520-540^{\circ}$ и II — $890-910^{\circ}$). Две следующие вспомогательные термограммы (фиг. 12, 13) помогают расшифровать природу превращений глауберита при нагревании. Термограмма фиг. 12 отображает реакции препарата, полученного при выпари-

вании фильтрата после выщелачивания водой глауберита, прогретого предварительно до 650° . На ней выражен обратимый эффект при $230\text{—}245^{\circ}$, и это соответствует инверсии сернокислого натрия. Термограмма



Фиг. 12. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) препарата, полученного выпариванием фильтрата после обработки водой глауберита, прокаленного до 650° .

фиг. 13 — типичная термограмма полугидрата гипса. Она зарегистрирована для высушенного остатка, полученного после обработки водой на-



Фиг. 13. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) высушенного остатка от обработки водой глауберита, прокаленного до 650° .

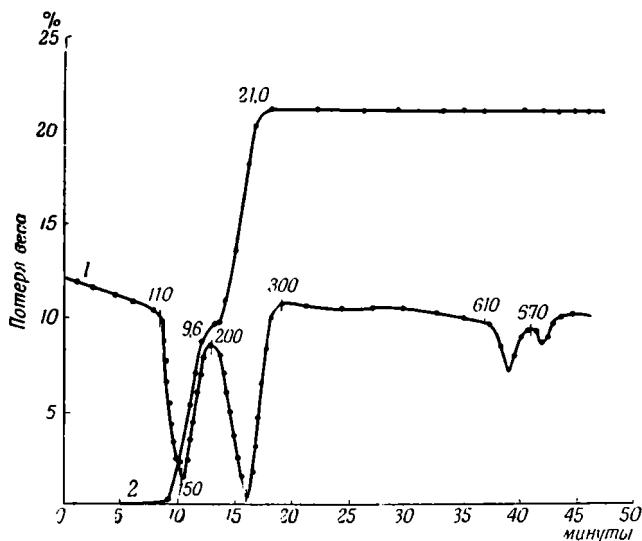
гретого до 650° глауберита. Таким образом получается, что эндотермический эффект при $520\text{—}540^{\circ}$ отвечает распаду глауберита на CaSO_4 и Na_2SO_4 , а при 890° — плавлению образовавшегося сульфата натрия.

Б. Астраханит — $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Распространенный минерал среди отложений современных соляных озер, в частности в Астраханской области. Нередко образует слои, чередующиеся с галитом. Наблюдается обычно в плотных, землистых массах. Моноклинический. Кристаллы короткотаблитчатые или изометрические. Блеск стеклянный. Показатели преломления: $n_g=1,487$, $n_p=1,483$, $n_g-n_p=0,004$. Оптически отрицательный, $2V=71^\circ$ (Бетехтин, 1950).

В нашем распоряжении для термоанализа были крупные кристаллы природного астраханита: $n_g=1,487 \pm 0,002$, $n_p=1,483 \pm 0,003$. Судя по этим константам, а также по содержанию воды, минерал наш был весьма чистым.

На фиг. 14 представлены дифференциальная кривая нагревания его и синхронная ей кривая изменения веса. Приведенная кривая нагревания



Фиг. 14. Дифференциальная кривая (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) при нагревании астраханита (визуальная регистрация).

как по характеру эффектов, так и по температурам повторяет термограмму синтетического астраханита, приведенную Н. С. Курнаковым, Л. Г. Бергом и И. Н. Лепешковым (1940), с тем лишь, пожалуй, отличием от нее, что начало предпоследнего эндотермического эффекта нами фиксировано при 610° (вместо 625°), а интенсивность последнего эффекта (670°) значительно меньше интенсивности эффекта при 610° . Последнее, однако, не связано с характером самого материала, а обусловлено спецификой экспериментальных условий нашей записи. У нас термопара подведена в тигель снизу, и потому в процессе плавления материала расплав непрерывно уходит из тигля, что и приводит к относительному уменьшению размеров регистрируемого эффекта плавления.

Согласно литературным данным, при 100° астраханит теряет часть воды и превращается в лёвент. В нашем опыте за время первого эндотермического эффекта выделилось 9,6% H_2O , что несколько больше требуемого теорией количества (7,9%). Соответственно в течение второго эндотермического эффекта ($200-300^\circ$) в нашем опыте выделилось 11,4% H_2O , вместо 13,1%. Суммарное содержание в образце воды, между тем, строго соответствует, в пределах разумной точности, четырем молекулам.

Что касается высокотемпературных реакций, то их объяснение мы находим в результатах исследования системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4$ (Гинзберг, 1908).

Согласно приведенной названным автором диаграмме состояния этой системы, соединение $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ (безводный астраханит) при 600° распадается на антивантгоффит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$) и предельный твердый раствор антивантгоффита в Na_2SO_4 (30 мол. % MgSO_4). Получившаяся двухфазная система в главной массе плавится при 670° , а некоторый относительно очень небольшой избыток антивантгоффита против эвтектики исчезает при несколько более высокой температуре.

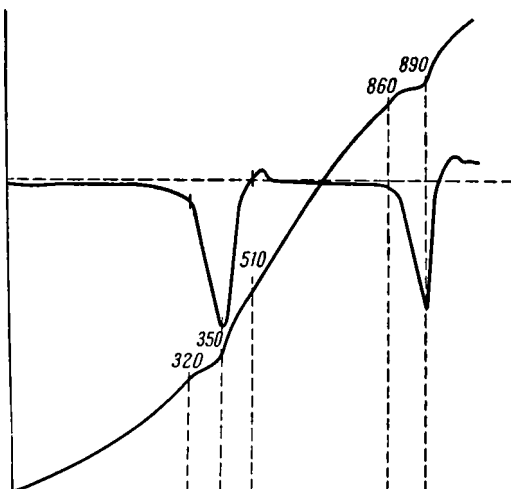
В полном соответствии с диаграммой состояния данной системы находится кривая нагревания нашего астраханита, в ее высокотемпературной части.

В. Полигалит — $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Образуется из рассолов, обогащенных K, Mg, Ca, в диапазонах температур от 0 до 80° . Часто встречается в виде прослоек в соляных залежах, образует плотные, волокнистые или шестоватые агрегаты. Цвет красноватый, также белый с желтым или серым оттенком. Блеск стеклянный. Показатели преломления: $N_g=1,567$, $N_m=1,562$, $N_p=1,548$, $N_g\text{—}N_p=0,019$. Оптически отрицательный, $2V=70^\circ$. Тв. 2,5—3, уд. вес 2,72—2,78.

В нашем распоряжении для термического изучения был штупф плотного мясо-красного полигалита, весьма чистого, судя по точному совпадению показателей преломления его с вышеприведенными для химически чистой разности, а также по содержанию воды, равному 6%, что, в свою очередь, отвечает теоретическому содержанию ее в полигалите.

Термограмма этого образца приведена на фиг. 15. Как видим, она обнаруживает два резких эндотермических эффекта в интервалах температур $320\text{—}350^\circ$ и $860\text{—}890^\circ$. Кроме того, вполне отчетливо проявлен еще третий, относительно менее интенсивный экзотермический эффект при 510° . Этот последний ранее никем не отмечался. Правда, Н. С. Курнаков, Л. Г. Берг и И. Н. Лепешков (1940), считая характерными для термограммы полигалита лишь вышеозначенные эндотермические эффекты, вместе с тем в одном случае синтетического полигалита отмечают еще и ординату очень слабенького, но отчетливого перегиба на дифференциальной кривой при более высокой температуре, чем первый эндотермический эффект. Однако ни характер этого перегиба (экзотермический или эндотермический), ни причины, его вызвавшие, не обсуждаются. Даже температура его на термограмме не обозначена, из чего можно заключить, что сами авторы сомневались в реальности этого эффекта. Так как термограммы для полигалита записывались нами неоднократно и притом при высокой чувствительности регистрирующего гальванометра, то появление на них всякий раз четкого экзо-



Фиг. 15. Кривые нагревания полигалита.

термического эффекта при 510° не оставляет места для сомнений в его реальности, а следовательно, и в наличии какой-то реакции в материале при этой температуре. Что касается природы реакций, отображаемых термограммой, то она заключается в следующем.

Первый эндотермический эффект ($320-350^{\circ}$) — результат выделения воды. Доказывается это регистрацией изменения веса полигалита при нагревании его с той же скоростью, что и при записи кривой нагревания. До 310° не обнаруживается никакой потери веса. Затем образец очень быстро теряет 6% своей массы. Так как процесс изменения веса соответствует по времени регистрации эндотермического эффекта при $320-350^{\circ}$ и так как количество всей воды в образце составляет 6%, очевидно, что этот эффект обусловлен выделением воды.

Если после этой реакции изучать препарат под микроскопом в иммерсионной среде, то оказывается, что он вызывает интенсивный дисперсионный эффект, обусловленный, повидимому, образованием огромного количества ультрамикропор вследствие удаления воды. В результате дисперсионного эффекта отдельные зернышки материала кажутся бурыми и грязными. Минерал двупреломляет. Константы светопреломления его резко снижены по сравнению с исходным материалом (что обусловлено ультрамикропористостью) и вследствие этого не вполне определены: $N_g \approx 1,517$, $N_p \approx 1,506$. Если этот же материал нагреть далее до 650° , то внешне под микроскопом он оказывается как будто тем же, что и в предыдущем случае, т. е. сохраняет дисперсионный эффект и попрежнему двупреломляет, но константы его существенно меняются: $N_g \approx 1,542$, $N_p \approx 1,530$. Это резкое изменение констант связано, по всей вероятности, с реакцией, отображенной на термограмме эффектом при 510° и являющейся, повидимому, необратимым полиморфным превращением.

Эффект при $860-890^{\circ}$ отвечает плавлению обезвоженного полигалита, в чем легко убедиться прямым наблюдением.

После охлаждения расплава полигалита в нем обнаруживается двухфазность. Одна фаза имеет $N_g = 1,614 \pm 0,002$, $N_p = 1,570 \pm 0,002$ и является чистым ангидритом. Другая фаза изотропна, $N = 1,527 \pm 0,003$. Она не находит себе аналогов среди соединений, установленных для системы $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4$ (Мукимов, Крылова и Бергман, 1949). Среди продуктов кристаллизации в этой системе фиксировано лишь одно соединение K_2SO_4 и $MgSO_4$, именно $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ (природный минерал лангбейнит), оптически изотропное, с $N = 1,533$ (Ларсен и Берман, 1937). Отождествить с ним изотропную фазу нашего образца мы не можем, так как она хотя тоже изотропна, но имеет отчетливо меньшее светопреломление, а главное, из-за отсутствия свободного K_2SO_4 , которого в этом случае должно быть около 14%. То, что сернокислого калия в свободном виде в закристаллизованном сплаве полигалитового состава действительно нет, доказывается, кроме микроскопического просмотра препарата в иммерсионных жидкостях, еще и термограммой его, не обнаруживающей даже намека на существование собственного сернокислому калию термического эффекта при 583° .

Мы считаем поэтому возможным допустить, что при кристаллизации расплава полигалита наряду с $CaSO_4$ образуется также и соединение $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$. Возможность существования этого соединения довольно убедительно аргументирована А. С. Гинзбергом (1908).

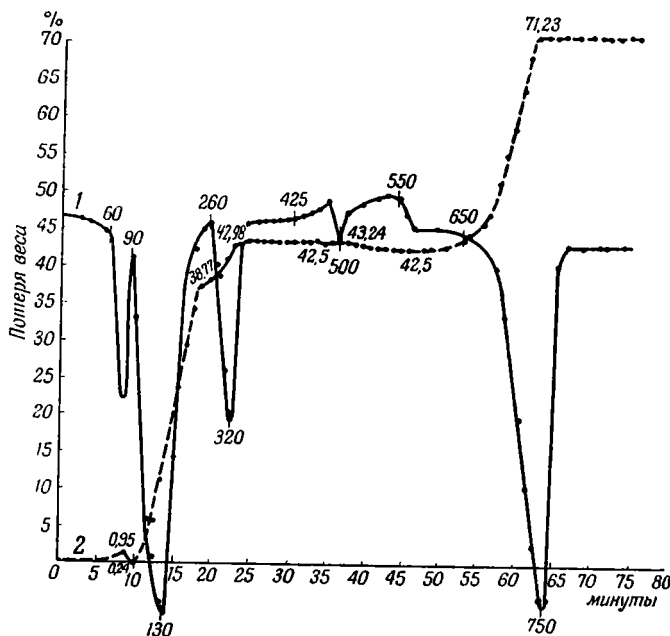
5. МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЭПСОМИТА И МЕЛАНТЕРИТА

Сульфаты двухвалентных металлов характерны, как известно, тем, что могут давать большое количество различных гидратных форм. Мы поставили себе задачей термоаналитически охарактеризовать последние

и расшифровать природу реакций, претерпеваемых ими в условиях записи кривой нагревания. Эту задачу мы решаем как на природных, так и на искусственных образцах. Ниже приводятся соответствующие данные для семиводных гидратов: мелантерита, эпсомита, госларита, биберита, моренозита, пизанита и более низких гидратов: халькантита $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сомольнокита $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

А. Мелантерит — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Минерал этот образуется в природе путем кристаллизации из пере-
сыщенных сульфатных вод при недостатке кислорода. Известен он для
ряда колчеданных месторождений, где наблюдается ниже зоны окисления



Фиг. 16. Дифференциальная кривая (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) при нагревании мелантерита (визуальная регистрация).

среди разложенных, богатых пиритом руд, в сообществе с гипсом и другими сульфатами. Небольшие прожилки и скопления его здесь приурочены к зонам, защищенным от поверхностных вод, поскольку мелантерит в воде хорошо растворим.

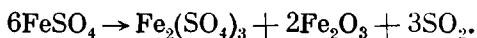
Мелантерит легко получается искусственно и используется в народном хозяйстве (в красочном производстве и некоторых других отраслях химической промышленности).

Диагностические признаки мелантерита следующие. Окраска бледно-зеленая со стекляннм блеском. Показатели преломления: $N_g=1,486$, $N_m=1,478$, $N_p=1,471$. Оптически положительный, $2V=68^\circ$ (моноклинический). Тв. 2 (хрупок), уд. вес 1,8—1,9. Химический состав: FeO — 25,9, SO_3 — 28,8, H_2O — 45,3%.

Мелантерит дает весьма характерную термограмму (фиг. 16). На ней наблюдаются: 1) большой трехчленный эндотермический прогиб в интервале приблизительно 60—320°, 2) сложный по конфигурации, но сравнительно незначительный в энергетическом отношении термиче-

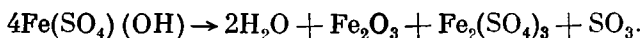
ский эффект или эффекты в интервале 425—550° и 3) интенсивная эндотермическая реакция, проходящая с постепенно нарастающей скоростью при 650—750°.

Л. Г. Берг и А. В. Николаев (1940) дают следующую интерпретацию протекающим при нагревании мелантерита реакциям. При 70—80° происходит инконгруэнтное плавление соли с одновременным образованием моногидрата. Образующийся раствор выкипает при 115—130° (средний, главный прогиб трехступенной эндотермической реакции). В дальнейшем начинается процесс окисления, отражающийся на термограмме подъемом выше нулевой линии. В интервале от 260 до 310° теряется последняя молекула воды при непрерывном окислении. Эффект при 425—550°, по мнению названных авторов, возможно, отвечает превращению неокисленного FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по реакции:



Еще выше (последний эндотермический эффект при 650—750°) идет разложение сульфата трехвалентного железа на Fe_2O_3 и SO_3 . Упругость диссоциации этого процесса достигает атмосферного давления при 680°.

В более поздней работе В. П. Ивановой (1945) термические эффекты мелантерита объясняются существенно иначе. Основываясь главным образом на результатах изотермического обезвоживания (прогрев по три часа через каждые 10°, а при 50 и 90° — выдержка до предельного обезвоживания), В. П. Иванова считает, что из трех низкотемпературных эндотермических эффектов мелантерита первый (60—90°) обозначает потерю 2,3 мол. H_2O , второй (90—260°) — выделение еще 2,7 мол. H_2O и, наконец, третий (260—320°) — удаление последней, наиболее прочно связанной воды¹. Одновременно с этим сложным процессом обезвоживания идет окисление железа, сопровождающееся изменением окраски образца от светлой до красно-бурой. Термический эффект при 425—550° рассматривается означенным исследователем как результат взаимодействия двух процессов: 1) экзотермического, связанного с окислением остатков закисного железа, и 2) эндотермического, более кратковременного, чем первый, по поводу которого автор не высказывает категорического суждения, а лишь предполагает, что он, возможно, обусловлен следующей реакцией:



Эндотермическая реакция при 650—750° объясняется, как и у предыдущих авторов, разложением образовавшейся перед тем молекулы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на Fe_2O_3 и SO_3 .

В еще более поздней работе Кокко (1952) термическим эффектам мелантерита дается опять свое особое объяснение. По мнению этого автора, полная дегидратация минерала наступает лишь при красном калении (слабый эндотермический эффект около 500°), а до того идет процесс прерывистого частичного выделения воды. В частности, он считает, что большой эндотермический эффект 100—185° соответствует образованию моногидрата, который неполностью дегидратируется даже при 260—320°; частичной дегидратации приписывает он и первый эндотермический эффект, оканчивающийся около 90°. Что касается высокотемпературной части термограммы, то она существенно отличается от приводимых Л. Г. Бергом и А. В. Николаевым, или В. П. Ивановой, а также и нашей.

¹ У В. П. Ивановой несколько иные температурные обозначения эффектов на термограмме мелантерита.

На ней, кроме большого эндотермического прогиба при 630—740°, имеются еще два меньших эндотермических эффекта при 865 и 960°. Первый (630—740°) автор относит за счет распада минерала, а что касается последующих (865 и 960°), то они совершенно фантастически объясняются окислением закиси железа, образовавшейся при распаде мелантерита.

Наши экспериментальные данные о поведении мелантерита при нагревании не подтверждают ни первого, ни второго, ни третьего из приведенных объяснений.

Мы располагаем результатами синхронной записи кривой нагревания и кривой изменения веса в условиях воздушной среды (фиг. 16) и кривой нагревания в атмосфере азота, тщательно очищенного расплавом К+На от кислорода (фиг. 17). Характерные данные по изменению веса мелантерита, регистрируемые к моментам резких перегибов на кривой нагревания, по результатам нескольких наших определений, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение веса мелантерита в процессе записи кривой нагревания

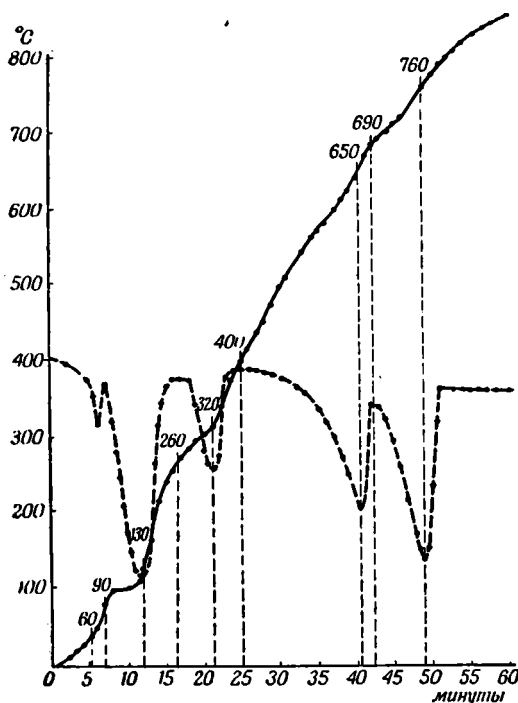
Моменты процесса	Изменение веса (в %)			
	опыт 219	опыт 220	опыт 221	опыт 231
Начало интенсивного прогиба первого эндотермического эффекта (60°)	0	0	0	0
Потеря веса — конец первого эффекта (90°)	0,49	0,95	0,70	0,51
Здесь же увеличение веса до . . .	0,71	0,24	0,12	Не отм.
Потеря веса — конец второго эндотермического эффекта (260°) . .	38,31	38,77	38,03	38,13
Потеря веса — конец третьего эндотермического эффекта	43,59	42,98	43,35	42,77
Видимое увеличение веса (425—500°)	43,59 —42,45 1,14	42,98 —42,50 0,48	43,35 —42,35 1,00	42,77 —42,36 0,41
Потеря веса, синхронная эндотермическому эффекту при 500° . .	43,44 —43,20 0,24	43,24 —42,94 0,30	Компенсация убыли за счет окисления	42,65 —42,36 0,29
Потеря веса — эндотермический эффект при 650—750°	71,28 —42,45 28,83	71,23 —42,50 28,73	71,15 —42,35 28,80	Не опр.

Из этих фактических материалов следует.

1. От начала до полного завершения первой эндотермической реакции образец теряет в весе в среднем около 0,7%, тогда как тепловой эффект ее выражен во времени очень резко. Из этого следует, что рассматриваемая реакция никак не может быть потерей 2,3 мол. воды, как считает В. П. Иванова; естественнее предположить, в согласии с Л. Г. Бергом и А. В. Николаевым и рядом предыдущих исследователей, инконгруэнтное плавление соли с одновременным переходом ее в моногидрат.

2. К концу первой эндотермической реакции обнаруживается, как правило, резкое увеличение веса образца, полностью компенсирующее предыдущую потерю веса и даже несколько превышающее ее. Одновре-

менно визуально отмечается изменение окраски образца в буро-желтую. Все это однозначно указывает на процесс окисления железа. Поскольку этот процесс сопровождается выделением тепла, может возникнуть сомнение в правильности только что данного объяснения природы первого эндотермического прогиба. Появляется возможность истолкования возвратной ветви этого прогиба как экзотермического поднятия в результате окисления железа. В связи с вероятностью такого явления допустимо, спросить: не является ли процесс выделения воды при температуре от 60 до 260° единым и непрерывным и не термографически ли только, вследствие экзотермики окисления, разбит он на два этапа? Решение этого вопроса дается термограммой для процесса нагревания в азоте (фиг. 17). Поскольку окисления в данном опыте не было, а характер термограммы на рассматриваемом участке тот же, что и раньше, имеются все основания признать правильным первое объяснение, т. е., что первая эндотермическая реакция — самостоятельная реакция инконгруэнтного плавления мелантерита.



Фиг. 17. Кривые нагревания мелантерита в атмосфере чистого азота (визуальная регистрация).

выделения воды и полном окислении железа мы имеем 42,45, 42,50, 42,35 и 42,36%, или по завершении диссоциации соответственно 71,28, 71,23 и 71,15%.

Поскольку в результате окисления убыль веса вследствие удаления воды была частично компенсирована путем поглощения кислорода воздуха, то количество выделившейся к рассматриваемому моменту воды должно быть несколько большим, чем полученные цифры потери веса. Если приплюсовать к ним видимое увеличение веса, то мы, по всей вероятности, довольно близко подойдем к истинным величинам потери воды. Оказывается, таким образом, что к моменту окончания второй эндотермической реакции мелантерит теряет $38,31 + 1,20 = 39,51$; $38,77 + 1,19 = 39,96$; $38,03 + 0,82 = 38,85\%$ H_2O (табл. 1, опыты 219, 220, 221). Этот результат гораздо более соответствует тому количеству воды, которое составляет шесть молекул, а не пять, как считает В. П. Иванова (38,8% вместо 32,3%).

3. К моменту полного завершения второй эндотермической реакции (90—260°) в отдельных опытах получаются колебания в результатах потери веса (38,31, 38,77, 38,03, 38,13% соответственно). Это отсутствие воспроизводимости опытов естественно связывать с различием в окислении железа, проходившего перед этим. Что дело обстоит именно так, а не связано с несовершенством самой методики, видно из того, что в другие характерные моменты нагревания воспроизводимость результатов отдельных опытов очень хорошая, например: при окончании

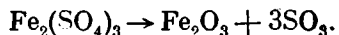
Таким образом, наибольший по площади эндотермический прогиб на кривой нагревания мелантерита ($90-260^\circ$) соответствует наибольшему выделению (шесть молекул) воды, выкипающей из раствора, образовавшегося при инконгруэнтном плавлении этого минерала.

4. Эндотермическому прогибу на кривой нагревания ($260-320^\circ$) отвечают, по данным наших опытов, потери 5,28, 4,21, 5,32, 4,64%. Это довольно близко соответствует количеству одной молекулы воды (6,5%), но несколько меньше его. Следовательно, рассматриваемая реакция должна быть отнесена за счет обезвоживания моногидрата.

5. Непосредственно вслед за окончанием третьей эндотермической реакции (320°) изменений веса не происходит приблизительно до 425° . Не регистрирует реакций в этом интервале температур и кривая нагревания. Далее наступает процесс постепенного увеличения веса, на который накладывается кратковременный процесс убыли веса. На кривой нагревания все это находит отображение в виде пологого экзотермического поднятия, осложненного резким, но незначительным по площади эндотермическим эффектом. Суммарное увеличение веса за время этой реакции, как видим по табл. 1, колеблется от 0,41 до 1,14%, а видимое уменьшение веса в момент эндотермического эффекта — от 0 до 0,30%.

В ходе рассматриваемого процесса наблюдается визуально резкое окрашивание образца в яркокрасный цвет, а аналитически в нем обнаруживается свободная окись железа. Нет сомнений в том, что экзотермический подъем кривой вызван завершением окисления железа.

6. Потеря веса мелантерита, относящаяся к последнему эндотермическому эффекту ($650-750^\circ$), составляет во всех опытах почти точно 28,8%, что соответствует теоретическому содержанию SO_3 в этом минерале. Поэтому рассматриваемый эффект надо считать отвечающим выделению SO_3 по реакции:



На более ранних этапах в процессе записи кривой нагревания, как видим, выделения SO_3 не происходит.

Возвращаясь к вопросу об окислении железа, проходящем, как мы убедились, всегда в две стадии, отметим и сопоставим относящиеся сюда фактические данные.

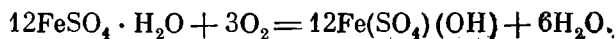
1. Количество поглощенного кислорода на первом этапе окисления не строго постоянно, а колеблется в ощутимых пределах. В гораздо больших масштабах, естественно, происходят колебания в процентном содержании окисленного железа.

2. После окисления на первом этапе: а) сохраняется в составе полученного продукта приблизительно одна молекула (несколько меньше) воды по отношению к массе исходного мелантерита, б) не происходит выделения в свободном состоянии Fe_2O_3 , в) не удаляется SO_3 .

3. Чем больше железа окислено на первой стадии, тем меньше выделяется воды во время обезвоживания моногидрата ($260-320^\circ$) и тем больше видимое уменьшение веса в момент эндотермического эффекта при 500° .

4. Свободная окись железа появляется в образце лишь в результате реакций, отображенных на термограмме сложным эффектом при $425-550^\circ$.

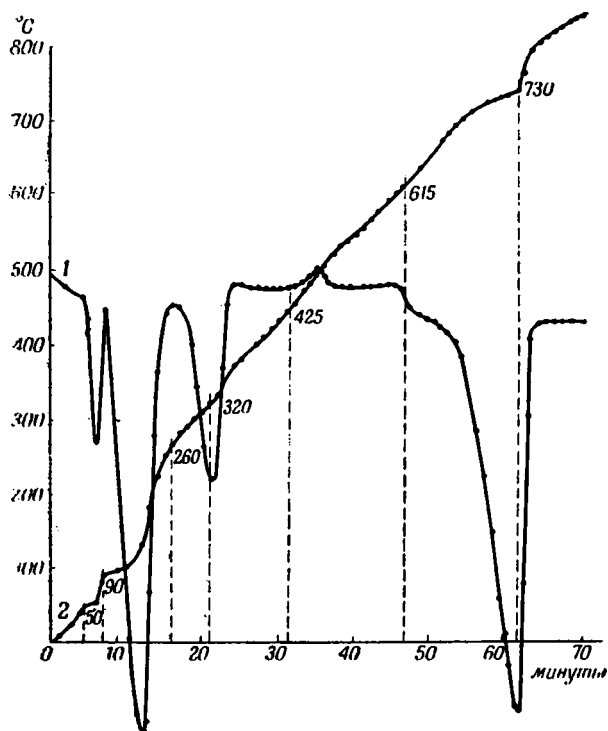
Из приведенных фактов можно сделать вывод, что при окислении на первом этапе происходит частичное преобразование возникшего к этому времени моногидрата. Оно, по видимому, идет по следующей схеме:



Процесс этот, однако, не доходит до конца вследствие образования на $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ защитных корок из новообразованного $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$. Так

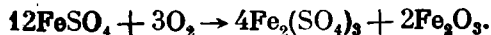
как при только что означенной реакции удаляется половина отвечающей моногидрату воды, а вторая ее половина удерживается окисленным моногидратом до 500° (см. фиброферрит, стр. 100), то в зависимости от масштаба происшедшего окисления в дальнейшем, при дегидратации (260—320°), получаются в отдельных опытах, во-первых, заметно колеблющиеся результаты потери воды, а во-вторых, они всегда меньше, чем одна молекула воды, считая на мелантерит (6,5%). В итоге, после этой дегидратации получается двухфазная смесь из FeSO_4 и $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$.

Начиная с 425° происходит, постепенно ускоряясь, завершение окисления железа. Совершенно очевидно, что идет оно отнюдь не по схеме Л. Г. Берга и А. В. Николаева ($6\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$),

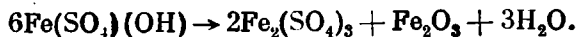


Фиг. 18. Кривые нагревания мелантерита, до 300° нагревание в атмосфере чистого азота, далее — на воздухе (визуальная регистрация).

так как в таком случае мы имели бы значительную убыль в весе, а получается наоборот. По нашим данным, реакцию окисления здесь надо представлять следующим образом:



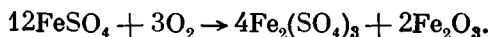
На описанный процесс окисления накладывается при 500° реакция обезвоживания окисленного моногидрата по схеме:



На этом процесс окисления железа и выделения воды заканчивается.

Что эндотермический эффект при 500° обусловлен именно потерей воды, доказывается следующим образом. На фиг. 18 приведена кривая нагрева-

ния мелантерита, записанная до момента окончания реакции при 260—320° в атмосфере тщательно очищенного азота, а далее — на воздухе. Такой прием был выбран для того, чтобы не дать пройти окислению в присутствии воды, не допустить образования соединения $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$. Если эндотермический эффект при 500° связан с дегидратацией этого соединения, то при условии дальнейшего, после 320°, нагревания образца на воздухе можно ожидать лишь реакции окисления железа по схеме:



Отражением этой реакции на термограмме явится простое экзотермическое поднятие. Как видим, так оно и получается в действительности; на кривой нагревания (фиг. 18) имеется лишь простой экзотермический пик. Характерный для записи в воздушной среде эндотермический эффект при 500° отсутствует, и это убеждает нас в том, что он связан именно с выделением воды. Поскольку это так, написанная выше реакция образования окисленного моногидрата приобретает характер достоверности.

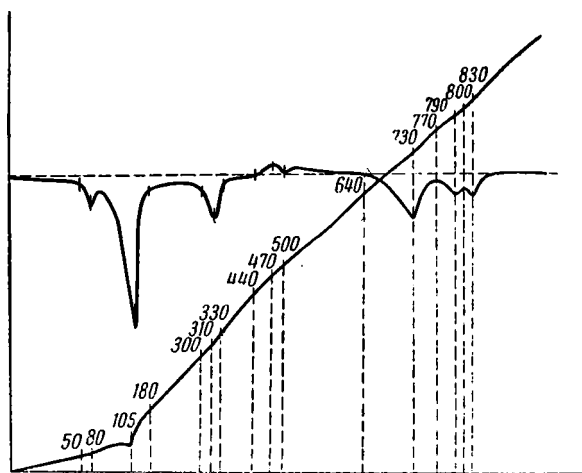
В заключение отметим своеобразие кривой нагревания мелантерита в атмосфере азота (фиг. 17), выражающееся в том, что в высокотемпературной части кривой проявляются как бы два следующих друг за другом эффекта диссоциации. На самом деле это, конечно, так и есть. Первый прогиб, начавшийся приблизительно с 400°, обозначает диссоциацию FeSO_4 , которая, однако, не доходит до конца. Она продолжается лишь до тех пор, пока постепенно нарастающая интенсивность выделения SO_3 не создаст окислительной обстановки. Тогда выделившаяся к этому времени FeO , а равно и остаток FeSO_4 окисляются (возвратная ветвь этого прогиба). Далее (с 690°) процесс продолжается уже как разложение $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и полностью заканчивается к 760°.

Б. Пизанит — $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

По условиям генезиса этот минерал сходен с мелантеритом и, как последний, нередко возникает в колчеданных месторождениях ниже зоны окисления. Содержание меди в пизаните может достигать 10—18%. Окраска минерала голубая, блеск стеклянный.

В нашем распоряжении были голубые прозрачные кристаллы пизанита, характеризующиеся точно теми же константами светопреломления, что приводятся для этого минерала в справочниках: $N_g = 1,487 \pm 0,003$, $N_p = 1,472 \pm 0,002$.

Термограмма этого минерала дана на фиг. 19. Как мы видим, в низкотемпературной своей части она вполне соответствует мелантериту, характери-



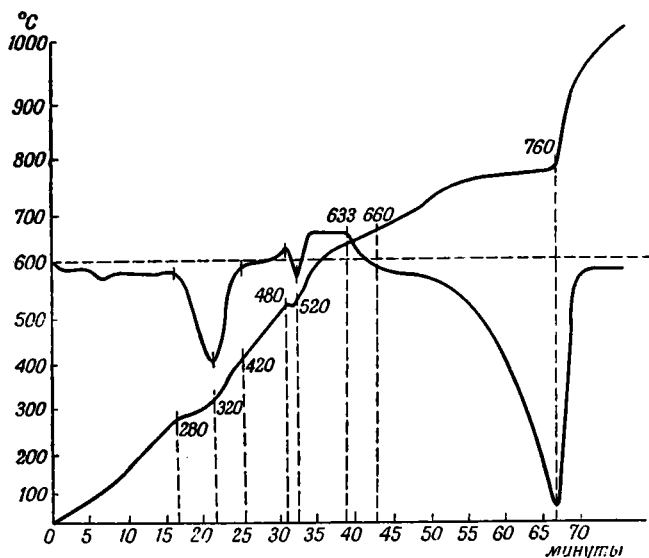
Фиг. 19. Кривые нагревания пизанита.

зующаясь тремя эндотермическими эффектами, из которых первый (50—80°) соответствует плавлению соли, второй (105—180°) — вскипанию

раствора и третий (300—330°) — дегидратации моногидрата. То же можно сказать и в отношении сложного экзо-эндотермического эффекта (440—500°), но в высокотемпературной части термограмма пизанита существенно отличается от мелантеритовой. Здесь, вместо одного эндотермического эффекта диссоциации (как у мелантерита), мы имеем их три: при 640—730°, 770—790° и 800—830°. Расшифровка их может быть получена очень легко простым сопоставлением термограмм мелантерита и халькантита (см. ниже, фиг. 31). Эффект 640—730° — диссоциация сульфата трехвалентного железа, а двойной эндотермический эффект 770—790° и 800—830° — двухступенное разложение сульфата меди.

В. Сомольнокит — $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Редкий минерал. Вместе с другими сульфатами железа встречается в полуразрушенных колчеданных рудах (ниже зоны окисления). В СССР известен в Блявинском месторождении на Южном Урале.



Фиг. 20. Кривые нагревания сомольнокита.

Мы располагали образцом сомольнокита, характеризовавшегося, согласно данным исследования передавшей его нам Т. Н. Шадлун, следующими константами. Цвет минерала красновато-бурый. Черта почти бесцветная. Блеск стеклянный. Оптическая характеристика: $n_g = 1,665$, $n_p = 1,591$, двуосный, положительный. Тв. 3,5, уд. вес 3,03—3,07. Химический состав: FeO — 40,92, CuO — 0,65, Fe_2O_3 — 0,39, SO_3 — 47,09, H_2O — 10,91, нераств. остаток — 0,13, сумма — 100,09%. Если по закиси железа (40,92%) вычислить количество сомольнокита теоретического состава (для этого необходимо иметь SO_3 — 45,52% и H_2O — 10,24%), то получим в итоге 96,68% $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Таким образом, наш сомольнокит представлен довольно чистым образцом.

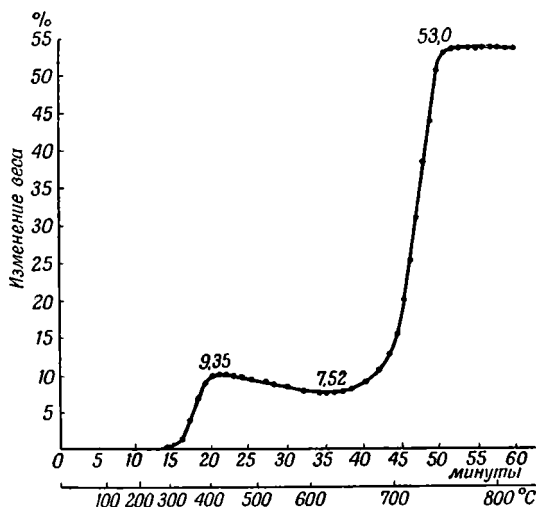
Термограмма этого образца представлена на фиг. 20, а на фиг. 21 приведена кривая изменения веса его в процессе нагревания приблизительно с той же скоростью, что и при регистрации кривой нагревания. Фиг. 22 иллюстрирует поведение искусственного химически чистого препарата $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при нагревании (синхронная регистрация дифференциальной

кривой нагревания и кривой изменения веса). Сопоставляя приведенные термограммы, легко убедиться в их принципиальной тождественности, откуда вытекает и вывод о кристаллоструктурной идентичности обоих препаратов.

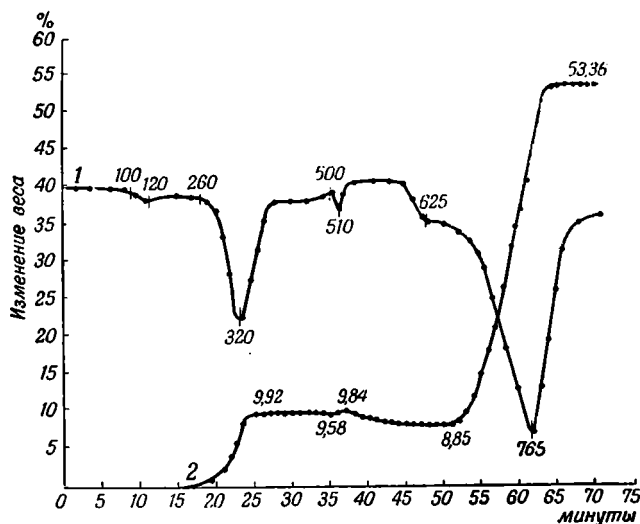
Дифференциальная кривая сомольнокита, как естественно ожидать, воспроизводит даже в деталях термограмму мелантерита на участке ее от начала третьего эндотермического прогиба ($260-320^{\circ}$) — обезвоживания моногидрата — до конца нагревания. Это показывает, что процессы, проходящие в обоих этих минералах на рассматриваемом температурном интервале, по содержанию весьма близки, хотя и не абсолютно тождественны (вспомним, например, частичное окисление железа мелантерита при температуре значительно более низкой, чем 260°).

Сопоставляя кривую изменения веса и дифференциальную кривую нагревания сомольнокита, устанавливаем:

1. Итоговая потеря веса в конце опыта должна составить 53,5%. Она складывается из потери воды — 10,91% и SO_3 — 47,09%, за вычетом веса



Фиг. 21. Кривая изменения веса при нагревании сомольнокита.



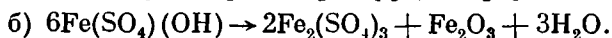
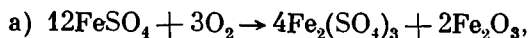
Фиг. 22. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) искусственного моногидрата сульфата двухвалентного железа — $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (визуальная регистрация).

кислорода, поглощенного при окислении всего имеющегося железа (4,5% O_2). Как видим, полученный экспериментально итог (53,0%) весьма близко соответствует данным химического анализа (53,5%). То же полу-

чается и при сопоставлении соответствующих данных для искусственного препарата $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Эффект при $280\text{--}320^\circ$ — результат дегидратации моногидрата, сопровождающийся одновременно частичным окислением железа с образованием $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$. Доказательством образования именно $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ является отмечаемый визуально процесс окисления железа (желто-бурое окрашивание) и получение в дальнейшем эндотермического эффекта фиброферрита ($500\text{--}510^\circ$).

3. Сложный эффект при $480\text{--}630^\circ$ — окисление безводного сульфата двухвалентного железа и одновременно наложенное на этот процесс эндотермическое выделение воды из $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$. Оба процесса сопровождаются выделением свободной окиси железа по реакциям:



4. Эндотермический эффект при $660\text{--}760^\circ$ — разложение сульфата трехвалентного железа на Fe_2O_3 и SO_3 . Поскольку на кривой изменения веса этому эффекту соответствует всего лишь 45,0% потери веса, а судя по химическому анализу должно выделяться 47,09% SO_3 , следует допустить частичную диссоциацию FeSO_4 при более низких температурах.

Г. Эпсомит — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

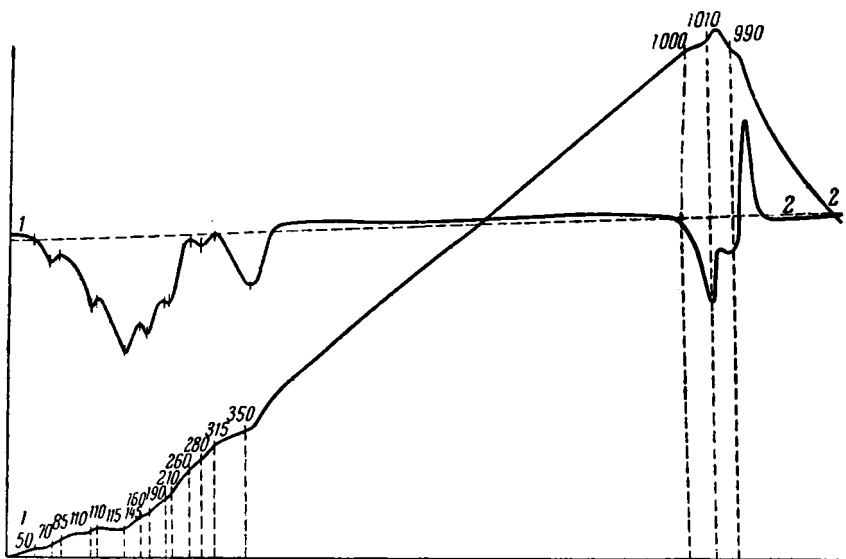
Название дано по минеральным источникам Эпсом в Англии. Образуется эпсомит при усыхании рапы в богатых магнием сульфатных соленых озерах. Кристаллизуется в ромбической сингонии. Цвет белый, иногда минерал бесцветен и прозрачен. Блеск стеклянный. Оптические константы: $N_g=1,461$, $N_m=1,455$, $N_p=1,433$, $N_g-N_p=0,028$. Оптически отрицательный, $2V=52^\circ$. Тв. 2—2,5, уд. вес 1,68—1,75. На воздухе постепенно теряет воду и мутнеет. При прокаливании дает неплавкую белую массу. Легко растворим в воде.

Сульфат магния служил объектом многочисленных исследований, однако до последнего времени продолжают работы по изучению процесса его обезвоживания. Вопрос о том, как идет обезвоживание при равномерно возрастающей температуре, до сих пор не выявлен окончательно.

Нами термоаналитически исследован эпсомит из озера Саки, полученный из Минералогического музея Академии Наук СССР, образец № 44581. Химический состав его следующий: $\text{MgO} - 16,04$, $\text{SO}_3 - 32,60$, $\text{H}_2\text{O} - 50,99$, сумма 99,63%, что почти точно отвечает теоретическому составу. Отвечают химически чистому минералу также и оптические константы нашего образца.

На фиг. 23 приведена термограмма исследованного нами образца, на которой зафиксировано в интервале температур $20\text{--}1010^\circ$ всего восемь эндотермических эффектов ($50\text{--}70^\circ$, $85\text{--}110^\circ$, $110\text{--}115^\circ$, $145\text{--}160^\circ$, $190\text{--}210^\circ$, $260\text{--}280^\circ$, $315\text{--}350^\circ$ и $1000\text{--}1010^\circ$). Последний эффект ($1000\text{--}1010^\circ$), как видим по кривой охлаждения, является обратимым и отвечает полиморфному превращению серноокислого магния. Первые семь эффектов — потеря эпсомитом воды. Несомненно, что в этом процессе дегидратации образуется ряд промежуточных гидратов, но какие именно, судить на основании одной лишь термограммы и дополнительно к ней полученной нами в условиях той же скорости нагревания кривой потери веса трудно. Сопоставив последнюю кривую с термограммой, мы можем уверенно сказать лишь, что эффект при $315\text{--}350^\circ$ — это обезвоживание моногидрата, потому что во время этой реакции выделились последние 7,31% воды, что как раз соответствует одной молекуле.

Л. Г. Берг и А. В. Николаев (1940), получившие несколько термограмм для эпсомита в условиях нагревания как на воздухе, так и в атмосфере водяных паров (в сосудике Степанова), отмечают, что во всех случаях они характеризуются наличием семи (как и у нас) эндотермических эффектов, связанных с превращением и обезвоживанием этой соли до 400° , только температура эффектов при нагревании в парах воды несколько выше. Авторы, основываясь на многочисленных литературных данных и результатах собственных экспериментов, дают следующую интерпретацию зарегистрированным эффектам. Первый эффект при $50\text{--}58^\circ$ отвечает, по всей вероятности, переходу семиводного гидрата в шестиводный или четырехводный. Указанная температура не сильно отличается от температуры



Фиг. 23. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) эпсомита.

точки перехода $\alpha\text{-MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в $\alpha\text{-MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в насыщенном растворе, равной $48,1^\circ$. Эффект при $90\text{--}95\text{--}100^\circ$ выражен очень слабо и может соответствовать превращению $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в один из низших гидратов, наиболее вероятно в $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что согласуется с данными ряда исследователей.

Следующий, самый большой эффект ($103\text{--}110^\circ$) отвечает кипению насыщенного раствора. Повидимому, двухводный гидрат или гидрат с 1,5 мол. воды далее превращается в одноводный или гидрат с $5/4\text{H}_2\text{O}$ при $130\text{--}150^\circ$, что обуславливает отдельный хорошо заметный на кривой эффект. Слабый эффект при 190° достоверно не интерпретируется. Возможно, что он должен быть отнесен за счет распада $\text{MgSO}_4 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$; это последнее соединение, в таком случае, должно было образоваться при предыдущей реакции. Эффект при $340\text{--}360^\circ$ — обезвоживание моногидрата.

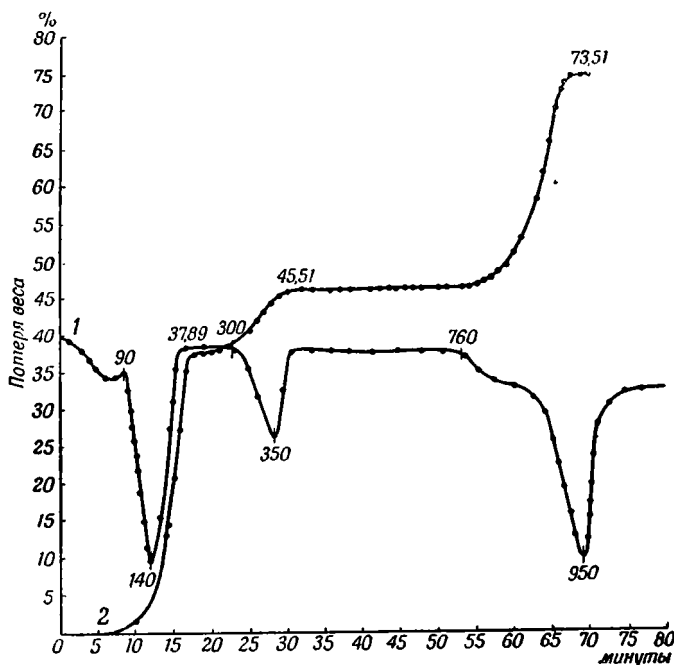
Кокко (1952) для эпсомита устанавливает эффекты: 70, 170, 285 и 360° , причем второй пик на восходящей ветви имеет два дополнительных перегиба при 190 и 220° . Интерпретация этим эффектам дается на основании литературных данных и сводится к следующему: первый пик соответствует выделению первой молекулы воды, второй — удалению пяти последующих с образованием промежуточных гидратов, третий и четвертый — соответственно плавлению и полной дегидратации. В тексте работы отме-

чается еще один эндотермический эффект для эпсомита при 745° , но на приведенной термограмме он едва намечен. Объяснения этому эффекту не дано.

Д. Биберит — $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

В природе сульфат кобальта встречается редко. Обычно он получается в результате окисления кобальтовых сульфидных руд. Минерал получил свое название по местности, где впервые был обнаружен. Цвет его розово-красный. Блеск стеклянный. Показатели преломления: $N_g=1,489$, $N_m=1,483$, $N_p=1,477$, $N_g-N_p=0,012$. Оптически отрицательный. Тв. 2, уд. вес 2,0. На воздухе обезвоживается.

Л. Г. Берг и А. В. Николаев (1940) приводят кривую нагревания $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ приблизительно до 670° , а также кривую изотермического



Фиг. 24. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) биберита (визуальная регистрация).

обезвоживания этого препарата. Согласно последней, при нагревании получается сначала четырехводный гидрат (предел устойчивости от 40 до 80°), который далее переходит в одноводный сульфат с пределами устойчивости от 100 до 200° . Выше 200° моногидрат распадается до безводной соли.

Мы считаем, что применять данные, полученные посредством изотермического обезвоживания для объяснения эффектов на кривой нагревания, — рискованно, так как это может повлечь за собой очень существенные ошибки, поскольку оба процесса не идентичны по условиям.

В работе Кокко (1952) также приведена термограмма для биберита. Она характеризуется наличием всего трех эндотермических пиков — при 75 , 160 и 370° , причем второй из пиков на возвратной ветви имеет два дополнительных прогиба при 130 и 270° . Автор считает, что биберит теряет первую молекулу воды при низкой температуре, а шесть остальных — после плавления, между 100 и 275° . Третий пик при 370° предположи-

тельно относится к распаду минерала. Поражает, что на термограмме биберита не отображено больше никаких реакций, хотя она доведена до 920°.

Для выяснения природы реакций $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при нагревании мы применили синхронную регистрацию кривой нагревания и кривой изменения веса. Для опыта был взят препарат $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с показателями преломления: $N_g = 1,488 \pm 0,002$, $N_p = 1,476 \pm 0,002$. На фиг. 24 приведены синхронно записанные кривая изменения веса и дифференциальная кривая нагревания.

Как видим, обе кривые тесно сопряжены друг с другом. Трем резко выраженным эндотермическим эффектам на кривой нагревания (90—140°, 300—350°, 760—950°) соответствуют по температурой тоже три резко разграниченных интервала потери веса на второй кривой. Что касается самого первого, незначительного эндотермического эффекта (40—90°), то возможно, что он возник как результат плавления соли (всего потеря 0,33%). Согласно кривой изменения веса, эндотермический эффект (90—140°) получается вследствие потери препаратом шести молекул воды (выделено 37,89%, теоретически шесть молекул воды составляют 38,4%).

Эффект при 300—350° — результат обезвоживания моногидрата (теряется 7,62%, надо теоретически 6,4%). Завышенная несколько потеря здесь объясняется запаздыванием выделения воды при образовании моногидрата, что, вследствие сравнительно большой скорости нагревания, и приводит к увеличению потери веса при реакции 300—350°.

Эндотермический эффект (760—950°) отображает, судя по потере веса при этой реакции (28%), процесс диссоциации CoSO_4 , поскольку при этом должно выделяться 28,4% SO_3 . Согласно справочнику Берча, Шерера и Спайсера (1949), CoSO_4 плавится при 989°, жидкий диссоциирует (0,287 ат) при 1030°. Как видим, в условиях регистрации кривой нагревания на воздухе, когда продукты диссоциации могут свободно удаляться, этот процесс полностью заканчивается до 989°.

Е. Моренозит — $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

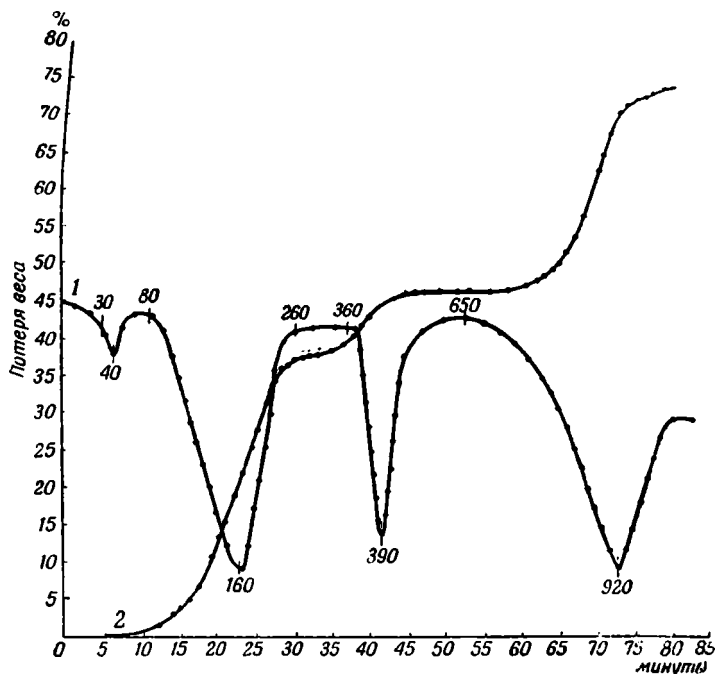
Природный минерал ромбической сингонии. Показатели преломления: $N_g = 1,492$, $N_m = 1,489$, $N_p = 1,467$, $N_g - N_p = 0,025$. Оптически отрицательный, $2V = 42^\circ$. Тв. 2—2,5, уд. вес 2,0. Цвет бледнозеленый или яблочнозеленый. Блеск стеклянный. Легко растворяется в воде. Встречается в игольчатых кристаллах, волокнистых выпцвтах и нередко в сталактитовых формах, образующихся в горных выработках в зонах окисления сульфидных никелевых месторождений.

Нами был изучен термоаналитически химически чистый препарат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Термограмма его была записана синхронно с кривой изменения веса (фиг. 25). На ней отчетливо обозначаются четыре эндотермических эффекта: I — 30—40°, II — 80—160°, III — 360—390°, IV — 650—920°. Заключение о природе процессов, вызывавших эти эффекты, позволяет сделать приведенная на той же фиг. 25 кривая изменения веса образца. Согласно этой кривой, первые три эндотермических эффекта вызваны потерей препаратом всей связанной с ним воды (выделилось 46,10%, теоретически должно выделиться 44,87%), причем последний из них (360—390°) есть результат обезвоживания моногидрата (зарегистрировано выделение 7,1% воды, должно быть 6,4%).

Последний эндотермический эффект (650—920°) получается вследствие диссоциации безводного сернокислого никеля. В результате этой реакции в нашем опыте выделилось SO_3 — 26,93%, тогда как теоретически должно выделиться 28,5% SO_3 . Меньшая против теоретической потеря веса, повидимому, связана с частичным окислением NiO до Ni_2O_3 , что, согласно

Д. Н. Богацкому (1951), сопровождается образованием твердых растворов NiO и Ni_2O_3 .

Л. Г. Берг и А. В. Николаев (1940) дают термограмму для $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до 700° в общем того же типа, что и у нас. На ней также три эндотермиче-



Фиг. 25. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) моренозита (визуальная регистрация).

ских эффекта удаления воды: I — 105° , очень незначительный, II — 120 — 180° и III — 360 — 390° .

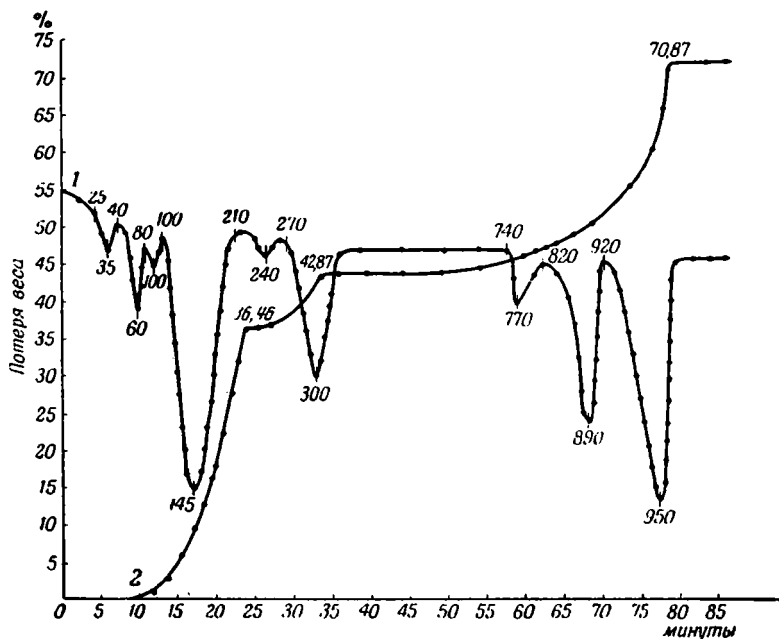
Ж. Госларит — $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

В природе очень редко встречается в чистом виде, возникая в результате окисления и гидратации сфалерита. Искусственный химически чистый препарат легко получается в виде прозрачных игольчатых кристаллических агрегатов. Показатели преломления: $\text{Ng}=1,481$, $\text{Nm}=1,477$, $\text{Nr}=1,454$, $\text{Ng}-\text{Nr}=0,027$. Тв. 2, уд. вес 2.

Соль эта характеризуется весьма сложным поведением в процессе нагревания. Л. Г. Берг и А. В. Николаев (1940) приводят термограмму для нее до 400° , причем оказывается, что уже до этой температуры на ней отчетливо зафиксированы шесть эндотермических пиков весьма варьирующей интенсивности. Авторы, в порядке рабочей гипотезы, дают следующее толкование этим эффектам: 50° — образование $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 67 — 72° — плавление соли; около 100° — выкипание раствора; 215 — 230° — образование $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 265 — 305° — полное обезвоживание.

На термограмме, приведенной Кокко (1952) для госларита, отмечается меньшее количество реакций: 70° — плавление, 120 и 185° — выделение первых шести молекул воды и 370° — полная дегидратация. Кроме этих эффектов, отмечается еще один эндотермический высокотемпературный при 965° , который, по мнению автора, соответствует разложению обезвоженного сульфата.

Наши термоаналитические данные, относящиеся к искусственному химически чистому препарату $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (фиг. 26), точно воспроизвели результаты Л. Г. Берга и А. В. Николаева в области низких температур. Те же шесть эндотермических эффектов (I — 25—35°, II — 40—60°, III — 80—100°, IV — 100—145°, V — 210—240°, VI — 270—300°) мы находим на термограмме нашего препарата в интервале до 400°, при почти тех же температурах и в общем в том же соотношении интенсивностей. Поскольку наша термограмма сопровождается синхронно с ней записанной кривой изменения веса, на которой до 400° резко выражены два этапа потери веса, причем последний этап точно соответствует эндотермическому эффекту при 270—300°, — можно уверенно определить количество



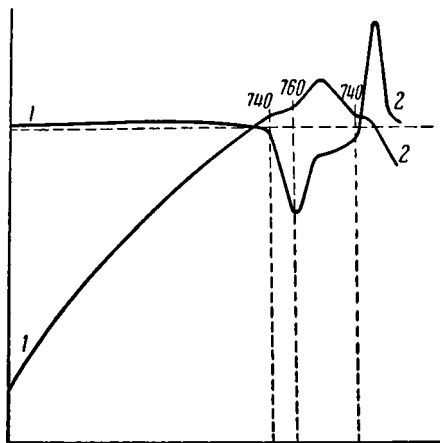
Фиг. 26. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) госларита (визуальная регистрация).

воды, выделившейся на этом этапе. Оказывается, что здесь выделилась седьмая и последняя молекула воды (потеря составила 6,41%, а теоретически одной молекуле воды соответствует 6,3%). Выделению шести молекул воды (36,46%) по времени соответствуют эффекты при 80—100° и 100—145°.

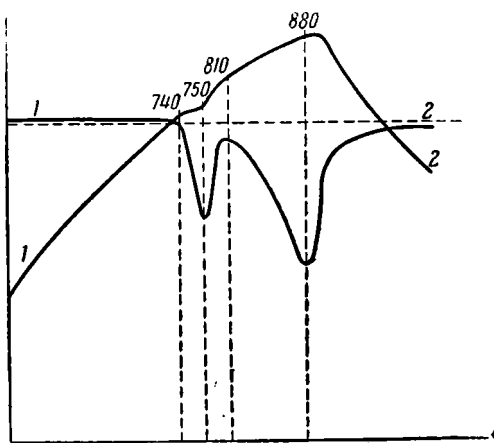
Визуально при низкой температуре отмечено плавление препарата. Вероятно, этому соответствует эффект при 40—60°. Для объяснения эффектов при 25—35° и 210—240° мы не располагаем надлежащим фактическим материалом.

Что касается более высоких температур, то здесь, в отличие от данных Кокко, на нашей термограмме имеются не один, а три эндотермических эффекта: I — 740—770°, II — 820—890°, III — 920—950°. Их природа выявляется отчасти по кривой изменения веса, а кроме того, по двум вспомогательным термограммам (фиг. 27 и 28). Поскольку в процессе этих трех реакций имела место потеря веса в 28%, ясно, что произошло полное разложение безводного сульфата цинка на ZnO и SO_3 (теоретически должно выделиться 27,8% SO_3). Далее, фиг. 27 показывает, что реакция 740—760° обратима. Следовательно, это — полиморфное превращение,

не имеющее отношения к диссоциации. Наоборот, после нагревания препарата до 920° на кривой охлаждения (фиг. 28) мы уже не видим экзотермических пиков, отвечающих реакциям при $740-770^{\circ}$ и $820-890^{\circ}$. Ясно, что эффект при $820-890^{\circ}$ отображает уже диссоциацию. В соответствии с кривой изменения веса диссоциации отвечает и последний эндотермический прогиб при $920-950^{\circ}$.



Фиг. 27. Кривые нагревания до 820° (1) и охлаждения (2) госларита.



Фиг. 28. Кривые нагревания до 920° (1) и охлаждения (2) госларита.

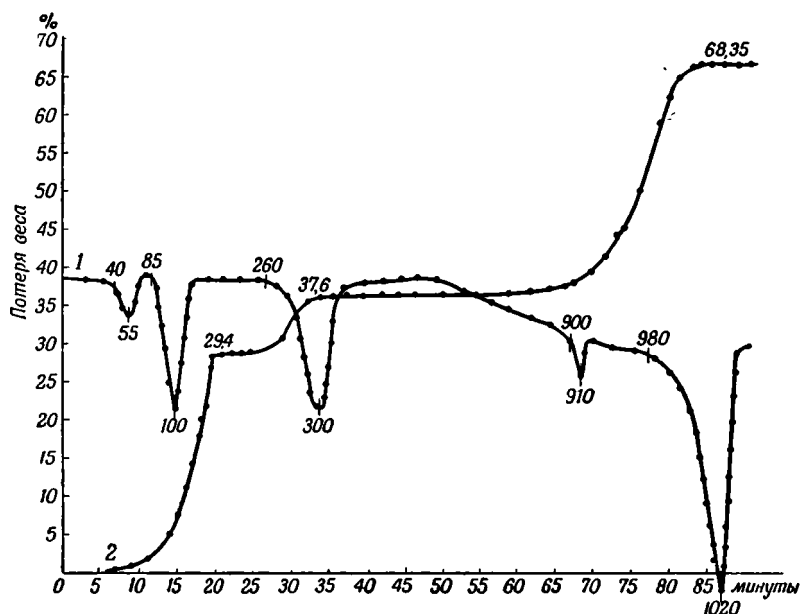
Таким образом, устанавливается, что разложение безводного сульфата цинка, в условиях записи кривой нагревания на воздухе, идет в два этапа с образованием промежуточного соединения.

3. Сернокислый марганец — $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Этот искусственный препарат имеет следующие константы: $\text{Ng}=1,514$, $\text{Nm}=1,508$, $\text{Nr}=1,495$, $\text{Ng}-\text{Nr}=0,019$. Оптически отрицательный. Бледнорозовый. Тв. 2—3, уд. вес 2,1.

Термограмма такого химически чистого вещества в комплексе с кривой изменения веса представлена на фиг. 29. На ней отчетливо обозначаются пять эндотермических эффектов ($40-55^{\circ}$, $85-100^{\circ}$, $260-300^{\circ}$, $900-910^{\circ}$, $980-1020^{\circ}$). Судя по кривой изменения веса, первые три эффекта обусловлены ступенчатым характером потери воды. К моменту окончания третьего эффекта потеря веса составила 37,60%, а теоретическое содержание воды в препарате — 37,34%. Так как выделение воды отчетливо распадается на два этапа — первому отвечает потеря веса в 29,4% (4 мол. воды), а второму — 8,2%, то, поскольку этот второй этап точно соответствует по времени эффекту при $260-300^{\circ}$, нет сомнений, что последний обусловлен обезвоживанием моногидрата. Что касается первых двух эффектов, то кривая изменения веса не дает указаний насчет природы каждого в отдельности. Однако, на том основании, что первый эффект прошел при температуре $40-55^{\circ}$, можно думать, что он является не результатом удаления из образца некоторого количества воды, а следствием или растворения в кристаллогидратной воде (в таком случае второй эффект — выкипание раствора), или же образования промежуточного гидрата с последующим преобразованием его в моногидрат (второй эффект). Вопрос этот нуждается в дальнейшем экспериментальном освещении.

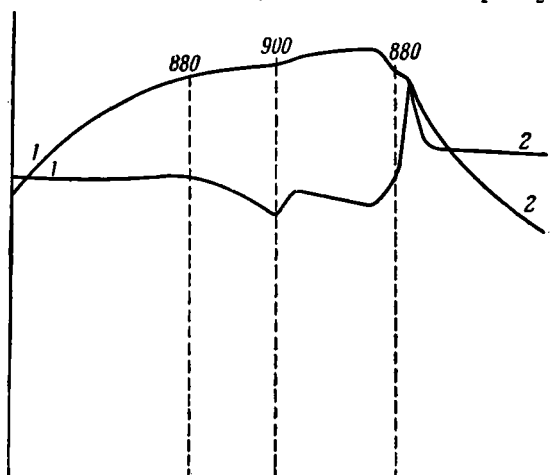
Четвертый эффект (900—910°), до сих пор никем не отмеченный, является обратимым (фиг. 30) и отображает, таким образом, полиморфное превращение безводного сульфата.



Фиг. 29. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) пентаводного гидрата сернокислого марганца (визуальная регистрация).

Последний эффект (980—1020°) — результат диссоциации сернокислого марганца (потеря веса составила 30,75%, теоретически $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержит 33,19% SO_3). Недостаток потери веса в количестве 2,44% может быть объяснен идущим одновременно с диссоциацией процессом окисления возникающей в результате разложения окиси марганца.

Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде (1944) приводят термограмму водного сернокислого марганца, содержащего 3,6 мол. воды. Термограмма эта отличается от нашей. На ней представлены четыре эндотермических эффекта (75, 95, 225, 280°) потери воды и один экзотермический эффект при 385°, относимый авторами за счет окисления с поверхности безводной соли. Если отмечаемый экзотермический эффект есть результат действительного окисления, то представляется весьма странным, почему процесс прошел по типу взрыва, что далеко не свойственно

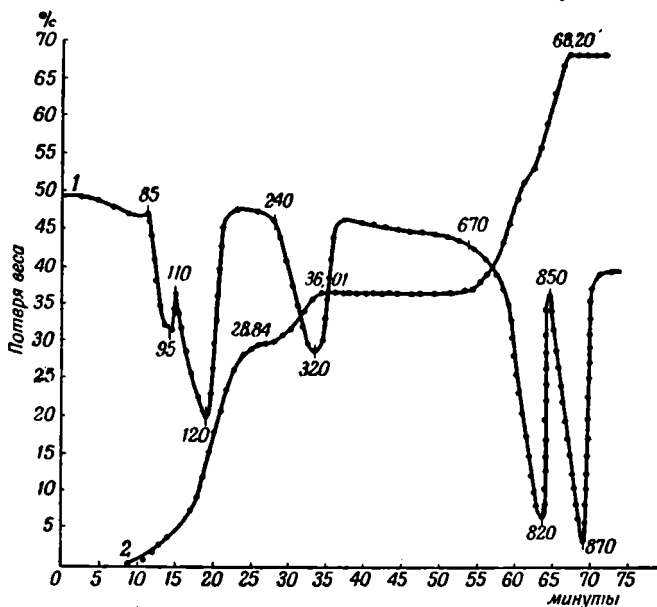


Фиг. 30. Кривые нагревания до 920° (1) и охлаждения (2) пентаводного гидрата сернокислого марганца.

реакциям окисления. Странно также, почему в нашем опыте ни термограмма, ни кривая изменения веса не показали в этом же температурном интервале явлений окисления. Поскольку, таким образом, эффект этот не воспроизводим, не следует считать его характерным для рассматриваемого соединения. Что касается собственно реакций дегидратации, то здесь отличается от наших эффект при 225°, который, кстати сказать, не всегда получался и у названных авторов.

И. Халькантит — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Минерал этот образуется в зонах окисления медносульфидных месторождений в условиях сухого климата. Кристаллизуется в триклинной



Фиг. 31. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) халькантита (визуальная регистрация).

сингонии. Кристаллы встречаются редко — обычен в сплошных массах или сталактитовых формах с радиально-волокнистым строением. Характеризуется следующими константами: $N_g=1,546$, $N_m=1,539$, $N_p=1,516$, $N_g-N_p=0,30$. Оптически отрицательный, $2V=56^\circ$. Тв. 2,5, уд. вес 2,1—2,3.

Нами была зарегистрирована термограмма химически чистого препарата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Одновременно с ней записана и кривая изменения веса. Обе кривые представлены на фиг. 31. Сопоставляя ту и другую, убеждаемся, что первые два эндотермических эффекта (85—95° и 110—120°) — результат выделения четырех молекул воды (потеря веса — 28,84%, теоретически четыре молекулы воды должны составлять 28,84%). Эффект при 240—320° — обезвоживание моногидрата. Реальная потеря веса составила здесь 7,17%, а теоретически должно выделиться 7,21%. Два последних необратимых эндотермических эффекта (670—820° и 850—870°) получились за счет разложения сернокислой меди (выделилось SO_3 — 32,19%, должно выделиться 32,04%). Диссоциация, однако, как видим, прошла в два этапа: за время первого эффекта (670—820°) выделилась ровно половина SO_3 . Вторая половина SO_3 выделилась в ходе второго эффекта (850—870°). Если после выделения ровно половины SO_3 произ-

вести закалку образца, то он оказывается внешне однородным и желтым. Под микроскопом тонкодисперсен, ярко поляризует, $Ng > 1,769 > Np$. Свободной окиси меди в препарате нет. Если же его привести в соприкосновение с водой, он, поглощая воду, из желтого быстро превращается в яркозеленый. Высокая степень дисперсности сохраняется. Двупреломление становится умеренным. Цвет под микроскопом также зеленый. $1,670 < N < 1,684$. Окиси меди в свободном состоянии нет. Все это определенно показывает, что в результате диссоциации получается сначала при 670° промежуточное соединение, повидимому, состава $CuO \cdot CuSO_4$, которое дальше при $850-870^\circ$ разлагается на CuO и SO_3 .

Те же, в сущности, эндотермические эффекты для природного и искусственного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ были зарегистрированы Кокко (1952). На его термограмме мы находим: небольшой эффект при $85-100^\circ$, переходящий в интенсивно выраженный прогиб при $100-200^\circ$, и вполне самостоятельный эффект при $270-300^\circ$. Это для воды. Далее отмечаются два последовательных эндотермических эффекта: при $700-790^\circ$ и $820-890^\circ$. Первый из них, без подтверждения фактами, объясняется плавлением безводного сульфата, что безусловно неверно, второй — его разложением.

6. МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ АЛУНИТА — ЯРОЗИТА

К данной группе минералов относятся основные сульфаты алюминия и железа с одновалентными и отчасти двухвалентными металлами (Бетехтин, 1950):

Алунит	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Лёвигит	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1,5H_2O$
Натроалунит	$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ярозит	$KFe_3^{+++}(SO_4)_2(OH)_6$
Натроярозит	$NaFe_3^{+++}(SO_4)_2(OH)_6$
Плюмбоярозит	$PbFe_6^{+++}(SO_4)_4(OH)_{12}$
Аргентоярозит	$AgFe_3^{+++}(SO_4)_2(OH)_6$
Аммониярозит	$NH_4Fe_3^{+++}(SO_4)_2(OH)_6$

Отдельные представители этой группы имеют существенное практическое значение. Так, алунитсодержащие породы служат источником для получения квасцов и сульфата алюминия, а также окиси алюминия. Ярозиты представляют интерес как сырье для получения полировальных порошков, а также как красящие пигменты, обладающие хорошими технологическими показателями (Толстихина, 1948).

Несмотря на то, что имеется ряд работ, в которых охарактеризованы с термоаналитической стороны те или иные представители рассматриваемой группы, все еще остается много неясного как в отношении характера изменчивости термограмм при переходе от одного минерала алунитоярозитовой группы к другому, так и в отношении природы реакций, совершающихся в них при нагревании.

Нами были изучены термоаналитически все минералы данной группы. Часть их была природного происхождения, часть же получена синтетически. Способ получения искусственных алунитов и ярозитов был заимствован у Митчерлиха (Mitscherlich, 1861).

А. Алунит — $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$

Минерал тригональной сингонии, кристаллы ромбоэдрические, кубовидные. Оптически положительный. Показатели преломления: $Ng=1,592$, $Nm=1,572$, $Np=1,572$. Тв. — 4, уд. вес 2,6. Бесцветный или белый. Не растворяется в кислотах.

Алунит образуется при воздействии сернистых паров на кислые изверженные породы, богатые щелочными полевыми шпатами, или же сульфатных гидротерм на глиноземистые породы. В соответствии с таким генезисом, минерал этот встречается в породах, обычно очень богатых кварцем (до 50% и более).

Для термоаналитического изучения нами были использованы как природные, так и искусственные алуниты. В отношении первых мы считали полезным (с диагностической точки зрения) получить термограммы не только для чистых разновидностей, но и для алунитизированных пород. Искусственные образцы, наоборот, мы стремились получить предельно чистыми. Синтез их осуществлялся следующим образом. Смесь из K_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$ (предварительно прогретых до 300—400° для удаления влажности) в количестве 1 г первого и 3 г второго вместе с 10 г воды запаивались в ампулу из тугоплавкого стекла емкостью приблизительно 25 см³, которая далее нагревалась в автоклаве при 230° в течение 6 часов. Полученный препарат после отфильтровывания долгое время промывался горячей водой, пока очередная проба промывных вод не переставала давать кислую реакцию. Высушенный осадок, как показывали контрольные химические определения отдельных окислов, а также измерение оптических констант, представлял собою чистейший алунит.

На фиг. 32, 33, 34 и 35 представлены кривые нагревания алунитов (соответственно образцы № 1, 2, 3 и 4), состав которых иллюстрируется табл. 2.

Таблица 2

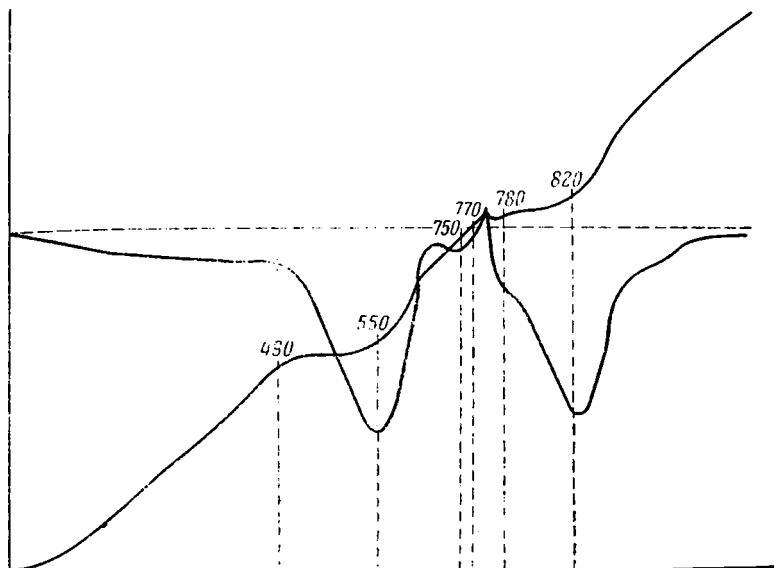
Химический состав (в %) и оптические константы изученных алунитов

Окислы	Обр. № 1 (Н. А. Смольяниц-в, 1926)	Обр. № 2 (Кашкай Мир-Али, 1939)	Обр. № 3 (В. П. Петров)	Обр. № 4 (искусственный алунит)
SiO ₂	0,20	1,81	—	—
Al ₂ O ₃	37,33	36,41	38,48	37,10
Fe ₂ O ₃	—	1,29	Нет	Нет
CaO	0,34	0,13	»	»
MgO	0,24	0,08	»	»
MnO	—	0,02	»	»
K ₂ O	9,76	7,51	10,25	11,33
Na ₂ O	0,98	3,89	Нет	Нет
H ₂ O	13,18	10,31	12,99	13,01
SO ₃	37,93	38,79	38,40	38,56
Сумма . .	99,96	100,24	100,12	100,00
Ng	1,593±0,003	1,5953	1,591±0,003	1,591±0,003
Nm	1,573±0,003	1,5831	1,573±0,003	1,576±0,003
Ng—Nm	0,020	0,012	0,018	0,015

Как видим, термограммы всех четырех образцов алунитов характеризуются двумя крупными эндотермическими эффектами¹ в температурных интервалах 490—550° и 770—840° (приблизительно) и одним, сравнительно незначительным, но очень резким экзотермическим эффектом около 750°. Обращает на себя внимание факт некоторого завышения температур

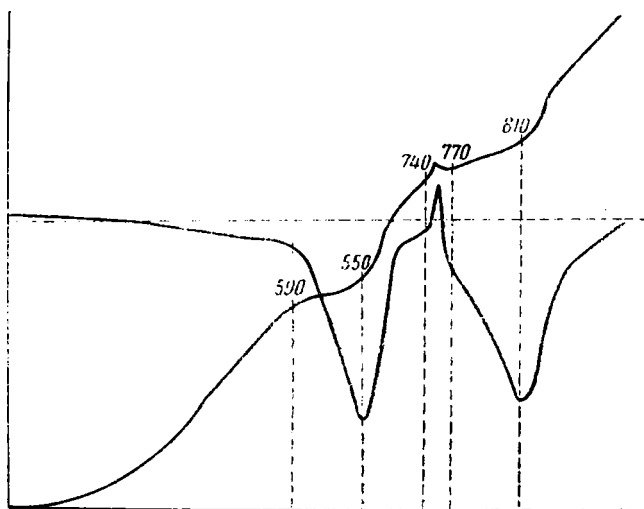
¹ Термограмма синтетического алунита (фиг. 35) получена для навески, в четыре раза меньшей, чем остальные.

реакций у искусственного алуни́та и образца № 3 против соответственных температур природных образцов, что, повидимому, связано с наличием примесей в природных образцах.



Фиг. 32. Кривые нагревания алуни́та (обр. № 1).

Вместе с тем термограмма фиг. 34 имеет и принципиальное отличие от прочих. Она характеризуется наличием второй эндотермической волны



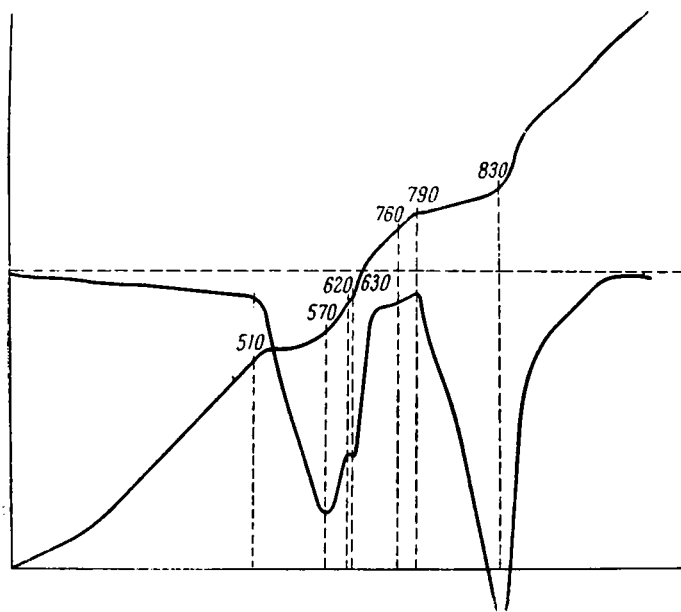
Фиг. 33. Кривые нагревания алуни́та (обр. № 2).

при 620—630° на возвратной ветви первого эндотермического прогиба. Обращаясь к химическому анализу этого образца, мы видим, что среди наших природных алуни́тов он является наиболее чистым, так что появ-

ление рассматриваемого добавочного эндотермического эффекта отнюдь нельзя связывать с влиянием посторонних примесей. Отметим также, что образец этот весьма крупно окристаллизован. Последнее и является, повидимому, причиной раздваивания первого эндотермического эффекта.

Обращаясь к литературным источникам, мы находим, что большинство как отечественных, так и зарубежных работ, касающихся термичеки алунита, находятся в основном в соответствии с зарегистрированной нами схемой термических эффектов алунита, однако у отдельных авторов имеются и отклонения от этой схемы.

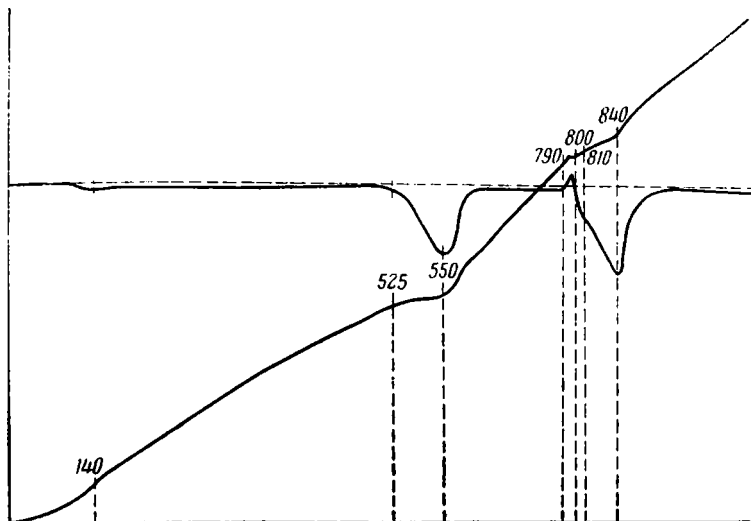
Так, В. П. Иванова и К. М. Феодотьев (1945) сообщают, что для образцов казахстанских алунитов они не получили экзотермического эффекта



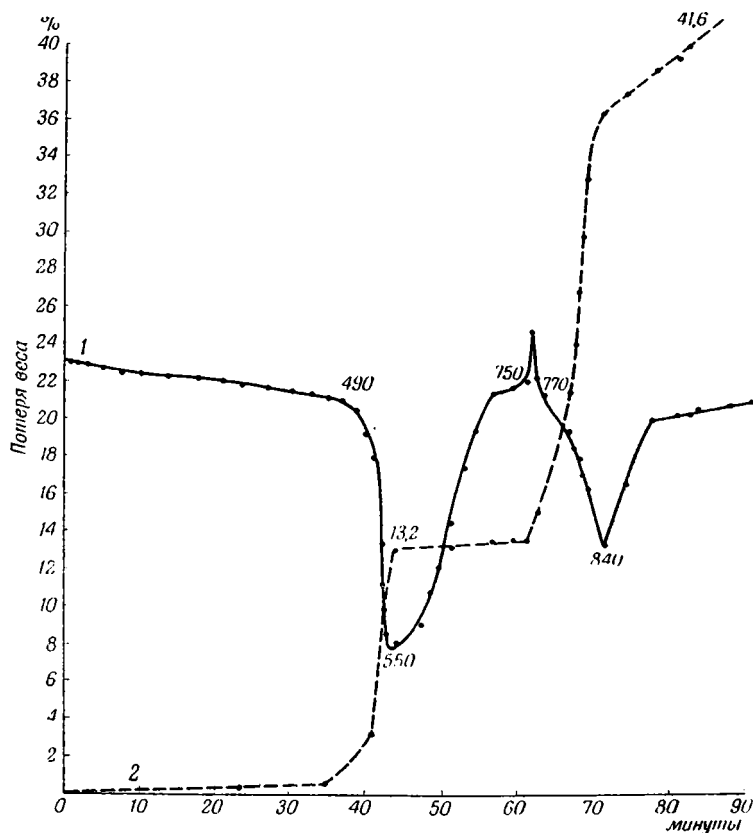
Фиг. 34. Кривые нагревания алунита (обр. № 3).

на дифференциальной кривой нагревания. В редакционном примечании к статье названных авторов добавляется: «искусственный аналог алунита— алюмо-калиевые квасцы также не имеют экзотермического эффекта». Это примечание нам представляется плодом недоразумения, так как алюмо-калиевые квасцы ни по химическому составу, ни по структуре считать аналогом алунита нет оснований. Поскольку в рассматриваемой работе авторы не приводят данных химического исследования казахстанского алунита, можно допустить, что для исследования был использован не чистый алунит, а алунитизированная порода, вероятнее всего содержащая значительное количество кварца.

Г. Л. Пиотровский (1947) приводит данные по термоаналитическому изучению алунита из Закарпатья, характеризующегося следующим составом: Al_2O_3 — 36,68, SO_3 — 38,36, K_2O — 10,47, H_2O — 13,67, Na_2O — 0,51, BaO — 0,38, Fe_2O_3 — следы, сумма — 100,07%. Дифференциальная кривая этого образца построена автором на основании вычисления разниц температур алунита и печи, в которой проводилось нагревание. Как оказывается, эта кривая также не имеет экзотермического эффекта. Возможно, что в данном случае этот факт обусловлен несовершенством визуальной регистрации. Вследствие своих незначительных размеров, экзотермический эффект просто был пропущен.



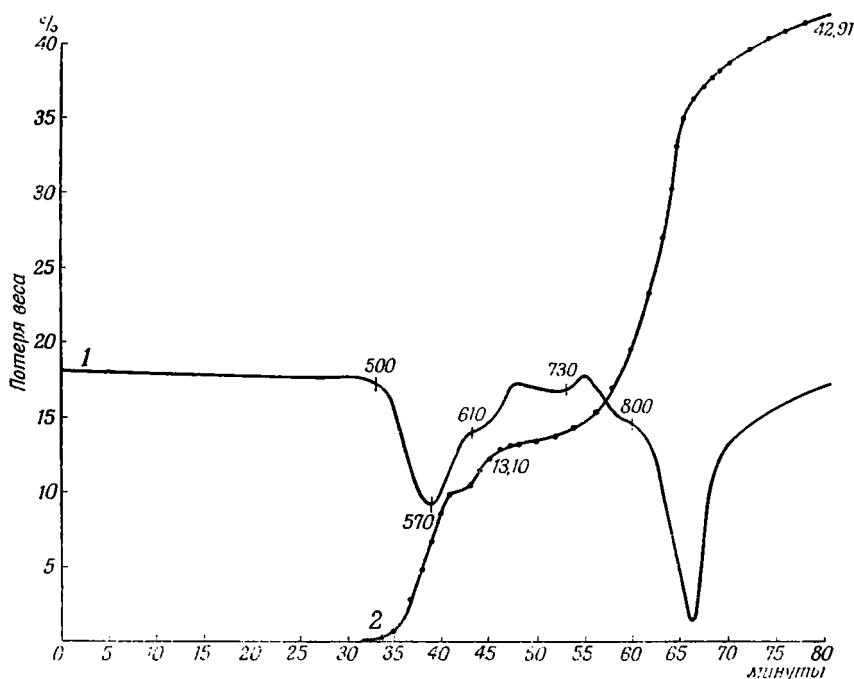
Фиг. 35. Кривые нагревания искусственного алунита (обр. № 4) (визуальная регистрация).



Фиг. 36. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) алунита (обр. № 1) (визуальная регистрация).

В работе Кокко (1952) для алунита также приводится термограмма без экзотермического эффекта, хотя подвергавшийся исследованию алунит по определенному в нем содержанию воды, равному 13%, должен был быть очень чистым. По поводу этой термограммы можно заметить, что она вызывает у нас сомнения, потому что, как нами показано ранее и будет вновь показано дальше, термографические исследования сульфатов, проведенные Кокко, стоят на невысоком методическом уровне.

В общем, как нам представляется, отсутствие экзотермического эффекта на термограммах алунита является не свойством тех или иных конкретных образцов, а представляет результат или загрязнения образца примесями, или методических ошибок. При достаточно большой чувствительности



Фиг. 37. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) алунита (обр. № 3).

сти регистрирующего гальванометра экзотермический эффект алунитов должен проявляться всегда.

Для выяснения природы процессов, происходящих при нагревании алунита, нами для образцов № 1 и № 3 были записаны синхронно с дифференциальными кривыми нагревания также и кривые изменения их веса (фиг. 36 и 37). Сопоставление эффектов с соответствующими им потерями веса дано в табл. 3.

Из приведенных материалов следует:

1. Первая эндотермическая реакция связана с потерей алунитом всей конституционной воды его в количестве шести молекул (образцы потеряли в весе 13,2 и 13,1%, содержание H_2O по химическому анализу соответственно 13,18 и 12,99%). Весьма характерно, что эндотермическому прогибу на возвратной ветви первого эндотермического эффекта образца № 3 соответствует потеря веса 2,61%, что приблизительно отвечает одной молекуле H_2O .

2. В условиях записи кривой нагревания между концом эндотермической и началом экзотермической реакций потери веса, в сущности говоря,

Таблица 3

**Потери веса алуниита за время регистрации эффектов
на термограмме**

№ обр.	Потери веса (в %)		Содержание (в %)	
	первый эндотермический эффект	второй эндотермический эффект	H ₂ O	SO ₃
1	13,2	28,41	13,18	37,93
3	+ 10,49 2,61 13,10	29,81	12,99	38,40

не происходит. Вес образца начинает значительно понижаться приблизительно лишь с 750° и одновременно отмечается экзотермический эффект.

3. Второй эндотермический эффект получается в результате потери алуниитом значительной части SO₃ (образцы № 1 и № 3 соответственно потеряли в весе 28,41 и 29,81 %, что практически почти отвечает трем молекулам SO₃). Четвертая молекула SO₃ остается связанной с недиссоциирующим при данной температуре сернокислым калием. Что этот последний присутствует в пробе после второго эндотермического эффекта в свободном виде, легко доказывается регистрацией кривой нагревания алуниита, предварительно прокаленного до температуры несколько более высокой, чем температура экзотермического эффекта. На этой кривой отчетливо проявляются два обратимых эффекта: при 584 и 1069°. Первый соответствует полиморфному превращению сернокислого калия, второй — плавлению его.

Возвращаясь к образцу № 3, отметим, что это не единичный случай, когда на кривой нагревания алуниита наблюдается двойной прогиб — эффект удаления воды. Подобные же кривые приводит, например, для некоторых алуниитов Гед (Ged, 1950), причем связывает своеобразие их с хорошей окристаллизованностью алуниита. Мы согласны с тем, что именно хорошая окристаллизованность этих минералов вызывает появление второй эндотермической волны дегидратации. Нечто подобное, если вспомнить, имеется и на кривых нагревания, например, накрита и диакрита, хорошо окристаллизованных модификаций каолина. Поскольку, как показывает наша кривая потери веса, рассматриваемый дополнительный эндотермический эффект на термограмме крупнокристаллического алуниита обусловлен потерей веса, приблизительно соответствующей одной молекуле воды, можно допустить, что причина его заключается в большей прочности связи этой последней молекулы воды. Естественно, что отчетливо выявиться это может лишь на хорошо окристаллизованных образцах.

Если природа эндотермических эффектов алуниита не вызывает сомнений, то по поводу экзотермической реакции его имеются противоречивые мнения.

Так, Книзек и Феттер (Knizek a. Fetter, 1946) считают, что экзотермический эффект при 750—780° происходит за счет кристаллизации безводных квасцов, выделившихся в процессе обезвоживания алуниита. К такому заключению они приходят на основании фиксации линий квасцов на рентгенограмме алуниита, прогретого в течение длительного времени при 700°.

Иное толкование интересующей нас реакции дает Гед (Ged, 1950). Он утверждает, что алуниит в момент обезвоживания выделяет две молекулы Al₂O₃, которые сначала находятся в аморфном состоянии, а затем внезапно кристаллизуются при 760—780°, что и обуславливает появление на дифференциальной кривой соответствующего экзотермического пика.

Последняя трактовка экзотермического эффекта алуниита, однако, не является новой. Подобного же мнения на ее счет придерживались

много ранее Финк, Хорн и Пазоур (Fink, Van Horn, Pazour, 1931). Равным образом к этому же выводу в последнее время приходят Кульп и Адлер (Kulr a. Adler, 1950), основывающие свое утверждение о том, что экзотермический эффект алунита есть результат внезапной кристаллизации аморфной Al_2O_3 , на данных рентгенографических определений фазового состава алунита, прокаленного предварительно длительное время при различных температурах: после 20 часов прокаливания при 600° рентгенограмма показала наличие небольших количеств $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; после 13 часов при 700° — резкие линии безводных алюмо-калиевых квасцов; после прокаливания при 800° — появление линий Al_2O_3 и некоторых линий K_2SO_4 при одновременном отсутствии линий алюмо-калиевых квасцов. Наличие после прокаливания при 600° в образце аморфной окиси алюминия доказывается, по Кульпу и Адлеру, еще и тем фактом, что скорость растворения массы, нагревавшейся до 600° , в концентрированном растворе щелочи больше скорости растворения алунита, нагревавшегося как до более высокой, так и до более низкой температуры (образование γ -формы Al_2O_3 в первом случае, отсутствие выделения из решетки свободной и аморфной Al_2O_3 — во втором).

Только что приведенное объяснение кажется нам, однако, далеко не убедительным, хотя авторы и прибегают к рентгенографическим данным как к доказательству. В самом деле, допуская даже, что при распаде алунита получалась аморфная безводная Al_2O_3 , что само по себе удивительно, трудно представить себе, чтобы кристаллизация ее прошла, подобно взрыву, с огромной скоростью. Подобного рода процессы протекают обычно значительно медленнее. Если, однако, это даже так, то почему, спрашивается, в других случаях, когда заведомо известно, что при дегидратации выделяется свободная окись алюминия, мы не имеем при дальнейшем ее нагревании экзотермического эффекта кристаллизации? Почему нет экзотермического эффекта на кривой нагревания гидраргиллита или диаспора, или, наконец, коллоидного $\text{Al}(\text{OH})_3$? Потеря воды ими, особенно гидраргиллитом и $\text{Al}(\text{OH})_3$, происходит при более низких температурах, чем у алунита, и, казалось бы, здесь имеется даже больше оснований ожидать появления аморфной окиси алюминия, а следовательно, и экзотермического эффекта на кривых нагревания этих препаратов, чего на самом деле нет (фиг. 38).

На самом деле, как показывает константа светопреломления прокаленных препаратов ($N=1,681 \pm 003$), мы имеем здесь дело не с аморфным веществом, а с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Все эти соображения, а также ряд других фактов, полученных нами в процессе изучения поведения алунита при нагревании, не позволяют нам согласиться с приведенными трактовками экзотермического эффекта.

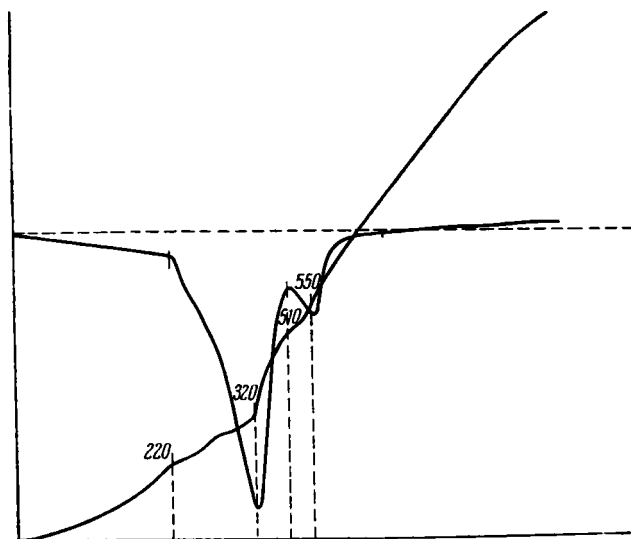
Наши данные сводятся к следующему.

1. В условиях регистрации кривой нагревания выделение SO_3 начинается одновременно с экзотермической реакцией или, точнее, несколько раньше ее.

2. Рентгенограмма алунита, полностью обезвоженного в условиях быстрого нагревания, как и при регистрации дифференциальной кривой (потеря веса 13,02%, реальное содержание воды 13,18%), характеризуется полным отсутствием линий, что говорит об отсутствии в препарате кристаллической структуры. Микроскопически материал изотропен, однороден и прозрачен. $N=1,494$.

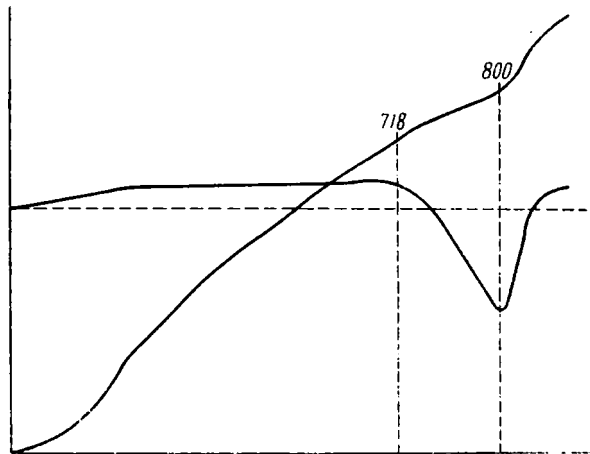
3. Алунит, выдержанный 12 часов при 650° , действительно дает на рентгенограмме линии алюмо-калиевых квасцов, но одновременно ряд линий на той же рентгенограмме можно отнести и за счет $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и K_2SO_4 (см. табл. 4). Образец алунита после такого изотермического прогревания потерял в весе, однако не 13,18% (реальное

содержание в нем воды), а 17,92%, т. е. дополнительно к воде удалилось также и 4,72% SO_3 . В соответствии с пунктом 1, этот образец уже не дал экзотермической реакции на кривой нагревания (фиг. 39),



Фиг. 38. Кривые нагревания трехводного гидрата гипсогема (коллоидного).

и, более того, его диссоциация, как и квасцов, прошла при относительно более низкой температуре.



Фиг. 39. Кривые нагревания алуниита (обр. № 1), предварительно прогретого в течение 12 часов при 650° .

4. Близкий по химическому составу к алунииту минерал лёвигит — $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ — после обезвоживания точно отвечает составу алуниита. Между тем на термограмме лёвигита нет и признаков экзотермического эффекта, хотя прямым определением в образце после обезвоживания (см. ниже, лёвигит) устанавливается присутствие свободного K_2SO_4 , а значит и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Al_2O_3 .

Относительные интенсивности линий (J) и расстояния между плоскими сетками (d)

Алунит, обезвоженный при 550°, потеря веса 13,02%	Алунит, 12 часов при 650°, потеря веса 17,92%		K_2SO_4		$K_2Al_2(SO_4)_4$		$Al_2(SO_4)_3$		$\gamma-Al_2O_3$	
	J	d	J	d	J	d	J	d	J	d
Структурообразование не обнаружено	4	4,08	6	4,145	9	3,97	7	5,83	8	3,49
	10	3,61	4	3,73	10	3,61	2	4,63	2	2,80
	2	3,48	4	3,36	6	3,11	5	3,90	2	2,70
	4	3,24	4	3,11	10	2,81	10	3,50	10	2,55
	2	2,99	10	2,99	6	2,63	7	2,95	8	2,38
	8	2,85	10	2,885	9	2,34	8	2,66	10	2,09
	6	2,65	2	2,65	5	2,25	3	2,34	2	1,950
	8	2,35	6	2,495	4	1,973	5	2,23	8	1,740
	6	2,26	8	2,40	8	1,917	5	2,05	10	1,600
	4	2,08	3	2,36	1	1,633	3	1,970	2	1,545
	4	2,02	8	2,22	1	1,571	3	1,832	4	1,510
	4	1,975	8	2,08	8	1,512	5	1,764	8	1,405
	6	1,815	4	1,99	8	1,434	5	1,651	10	1,375
	6	1,79	4	1,94	8	1,352	5	1,588	8	1,235
	2	1,735	4	1,87	3	1,312	3	1,501	4	1,185
	2	1,66	4	1,76	2	1,258	4	1,440		
	2	1,615	4	1,674	3	1,197	4	1,410		
	2	1,598	4	1,62	3	1,176	5	1,350		
	6	1,518	4	1,565	1	1,131	2	1,328		
	4	1,482	4	1,492	4	1,117	3	1,287		
	6	1,43	6	1,43	4	1,108	4	1,259		
	6	1,395	4	1,39	7	1,084	4	1,224		
	6	1,36	4	1,35	3	1,031	1	1,185		
	4	1,132	4	1,299	3	1,023	5	1,164		
							1	1,143		
							3	1,105		
							1	1,068		
							6	1,054		

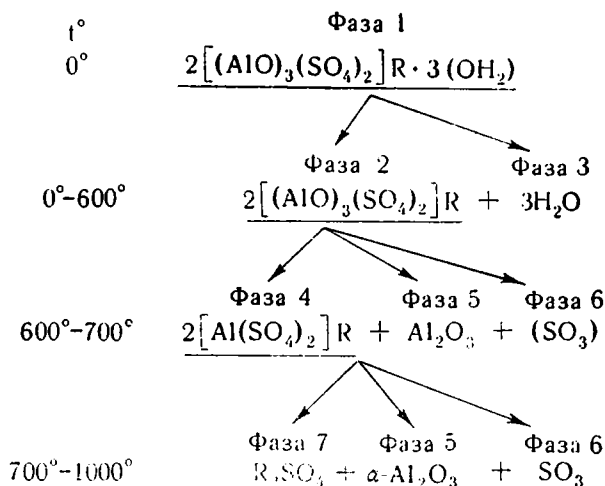
5. При многочасовой обработке обезвоженного алунита водой при кипячении в раствор переходит большая его часть, но раствор этот, в отличие от раствора квасцов, имеет слабощелочную, а не кислую реакцию.

6. Диссоциация безводных алюмо-калиевых квасцов в условиях регистрации кривой нагревания начинается при 730°, а диссоциация продуктов обезвоженного химически чистого алунита, в тех же условиях, при 790° (ср. фиг. 40 и 35).

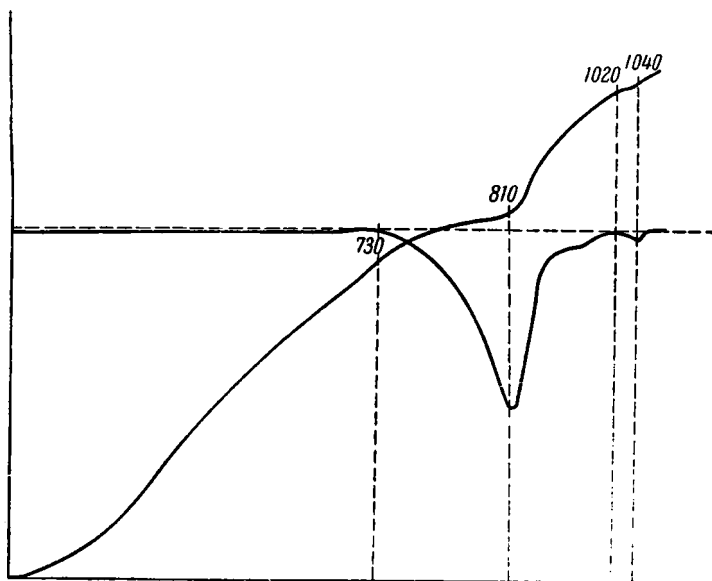
Совокупность всех этих данных позволяет считать, что в процессе обезвоживания алунита не происходит выделения ни алюмо-калиевых квасцов, ни аморфной окиси алюминия, а сохраняется единый структурный комплекс безводного алунита. Лишь при 740—790° этот последний необратимо распадается на Al_2O_3 и $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ с немедленной вслед за тем диссоциацией квасцов, поскольку температура разложения последних никак не выше 750°. Этот двойственный процесс необратимого распада, с одной стороны, и формирования решеток новых соединений, с другой, и является, по нашему мнению, причиной появления на термограмме алунита характерного для него экзотермического эффекта. У лёвигита,

вследствие его аморфности, распад на соответствующие соединения происходит одновременно с дегидратацией, и в силу этого экзотермический эффект на его термограмме не выявлен.

Таким образом, наши термоаналитические данные полностью подтверждают приведенные Н. А. Смольяниновым (1936) результаты специальных химических исследований алунита, проведенных М. П. Алимариным и Р. Л. Подвальной, согласно которым процесс превращений алунита при нагревании может быть представлен следующей схемой:



В условиях регистрации кривых нагревания температуры отдельных реакций, естественно, несколько завышены.

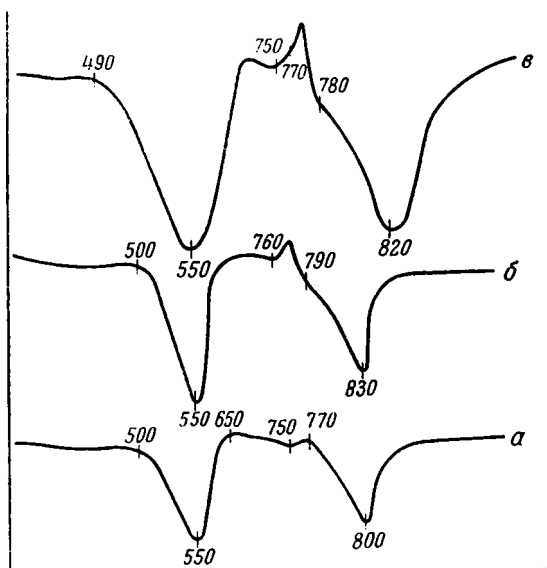


Фиг. 40. Кривые нагревания алюмо-кальевых квасцов (предварительно обезвоженных).

Как уже отмечалось выше, алунит в природе часто встречается в породах, содержащих кварца до 50% и больше. С целью выяснения влияния

кварца на характер термограммы алунита нами были записаны дифференциальные кривые нагревания (фиг. 41) для следующих смесей:

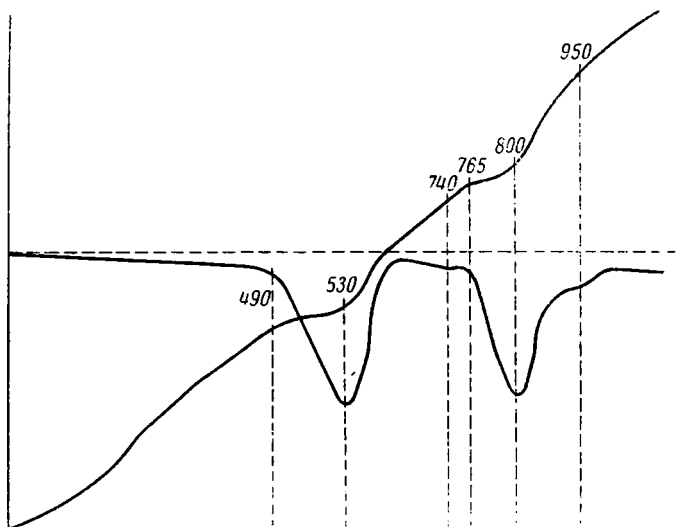
a — 50	вес. %	алунита	+ 50	вес. %	кварца
б — 60	»	»	+ 40	»	»
в — 80	»	»	+ 20	»	»



Фиг. 41. Дифференциальные кривые нагревания искусственных смесей алунита с кварцем.

Приведенные кривые показывают, что по мере увеличения в смеси содержания кварца постепенно уменьшаются на термограмме термические эффекты, обусловленные алунитом, и особенно резко это заметно на экзотермическом эффекте, вследствие относительно малой его величины. В результате последний уменьшается столь быстро, что даже при содержании 50% алунита становится едва заметным. Надо сказать, что регистрация термограмм нами производилась при весьма высокой чувствительности регистрирующего гальванометра. Неудивительно поэтому, что при меньшей его чувствительности, как это, вероятно, было у отдельных исследователей, экзотермический эффект пропус-

кался даже и при больших, чем 50%, содержаниях алунита в породе.

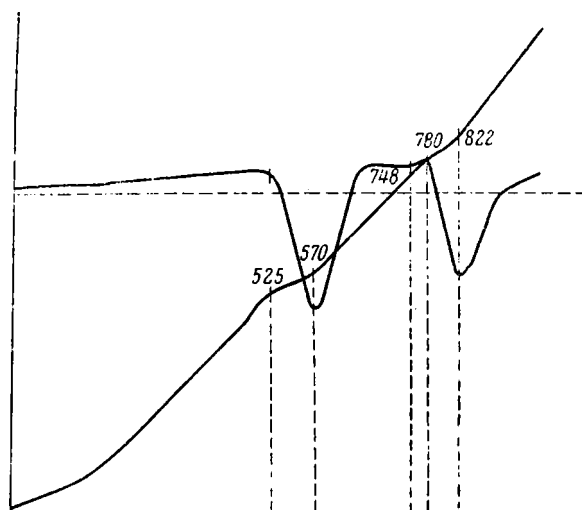


Фиг. 42. Кривые нагревания алунит-кварцевой породы.

На фиг. 42 и 43 приведены термограммы алунитизированных пород, также содержащих значительные количества кварца, зарегистрированные

гальванометром той же высокой чувствительности. Как видим, и здесь экзотермические эффекты едва намечаются.

Не исключена вероятность снижения величины экзотермической реакции алунита примесью к нему коллоидной его разновидности — лёвигита. Такого рода смесь должна, правда, давать еще дополнительную низкотемпературную реакцию, вызываемую выделением лёвигитом адсорбированной воды, но возможно, что вследствие некоторой метамор-



Фиг. 43. Кривые нагревания алунит-кварцевой породы.

физации лёвигита после его образования значительная часть этой воды окажется уже потерянной и потому свойственный ей эффект не проявится.

Б. Лёвигит — $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Лёвигитом называется коллоидная разновидность алунита, богатая адсорбированной водой (Бетехтин, 1950). Лёвигит очень сходен с алунитом, но содержит большее количество воды. Криптокристаллический, землистый. $N=1,575$. Тв. 3—4, уд. вес 2,58. В воде не растворяется. В природе встречается очень редко.

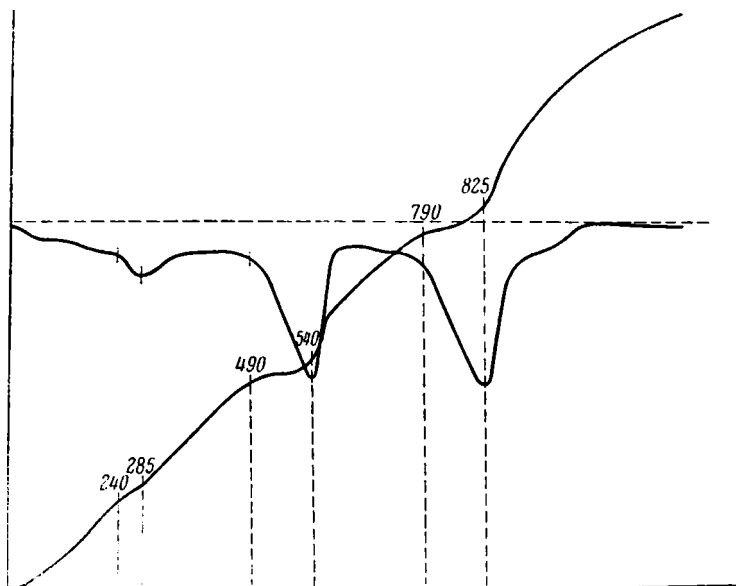
Данный минерал исследован нами термоаналитически попутно с алунитом, с целью выяснения процессов его поведения при нагревании. С этой стороны лёвигит никем не изучался.

Изучен был искусственный лёвигит теоретического состава ($\text{K}_2\text{O} — 10,9$, $\text{Al}_2\text{O}_3 — 34,59$, $\text{SO}_3 — 36,19$ и $\text{H}_2\text{O} — 18,32\%$), полученный при нагревании алюмо-калиевых квасцов в автоклаве (190° , 30 минут) в присутствии воды.

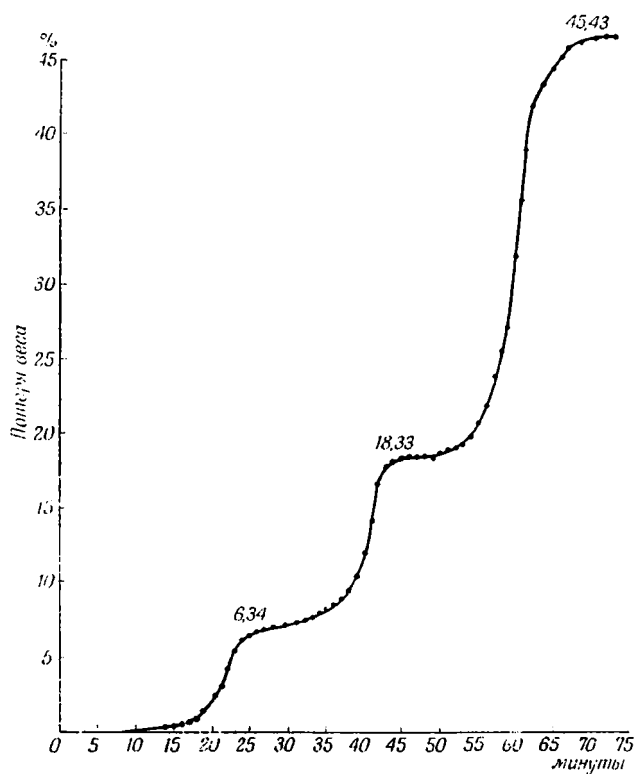
Термограмма лёвигита приведена на фиг. 44. На ней ясно выражены три эндотермических эффекта: I — $240—285^\circ$, II — $490—540^\circ$, III — $790—825^\circ$.

На фиг. 45 представлен результат регистрации изменения веса лёвигита при нагревании его приблизительно с той же скоростью, что и при регистрации кривой нагревания.

Сопоставляя обе полученные кривые, можно прийти к следующим выводам:



Фиг. 44. Кривые нагревания лёвигита.



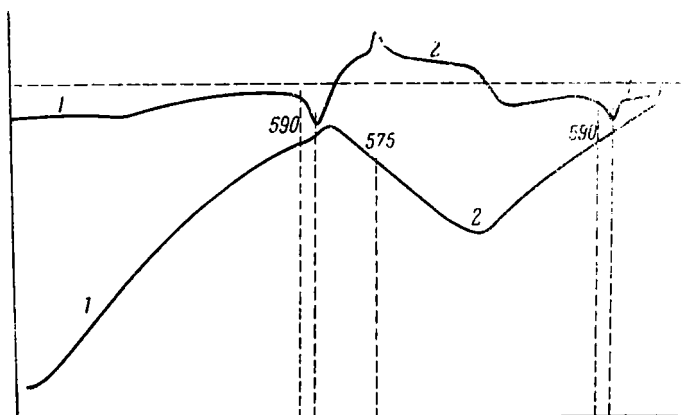
Фиг. 45. Кривая изменения веса при нагревании лёвигита.

1. Первая эндотермическая реакция ($240-285^{\circ}$) связана с потерей лёвигита трех молекул адсорбированной воды (6,34% до 300° , теоретически — 6,12%).

2. Вторая эндотермическая реакция ($490-540^{\circ}$) вызвана потерей конституционной воды в количестве шести молекул (выделилось 11,99%, теоретически 12,12%).

3. Третий эндотермический эффект ($790-825^{\circ}$) обусловлен диссоциацией сернокислого алюминия. Так как при этом выделяется всего лишь 27,1% SO_3 , то это соответствует трем молекулам SO_3 , связанным с алюминием (теоретически 27,12%). Четвертая молекула SO_3 остается связанной с недиссоциирующим еще при этой температуре сернокислым калием.

Эти выводы можно считать вполне доказанными. Если теперь сопоставить термограмму лёвигита с таковой алунита (см. выше), то окажется, что они различны. На первой отмечается дополнительный эффект между



Фиг. 46. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) препарата, полученного в результате выпаривания фильтрата после обработки водой прокаленного до 650° лёвигита.

240 и 285° , вызванный, как отмечено выше, потерей адсорбированной воды, но зато отсутствует экзотермический эффект при 790° , присущий алуниту. Так как после выделения лёвигитом трех молекул адсорбированной воды его химический состав становится тождественным алуниту, казалось бы вполне естественным полное совпадение деталей термограмм того и другого при дальнейшем нагревании.

Поскольку, однако, этого нет, причину отсутствия экзотермического эффекта на кривой нагревания лёвигита можно предположительно отнести за счет его аморфного состояния. Можно думать, что именно вследствие аморфности данный минерал распадается с образованием свободного глинозема, сернокислого калия и сернокислого алюминия не при 790° (экзотермический эффект), а гораздо раньше, непосредственно в процессе выделения шести молекул конституционной воды, вследствие чего экзотермический эффект и не проявляется.

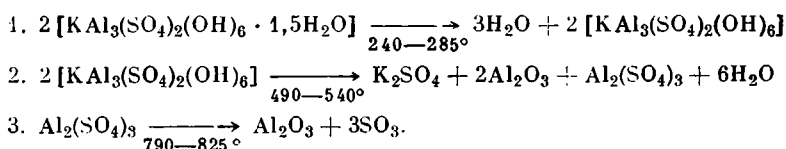
Доказательством этого предположения могло бы служить прокаливание лёвигита до полного обезвоживания ($600-650^{\circ}$) и дальнейшее нахождение в полученном препарате свободных K_2SO_4 , Al_2O_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Напомним, что для алунита ниже температуры экзотермического эффекта попытки определения названных соединений в продуктах нагревания оказались безрезультатными.

Прокаленный до 650° лёвигит был обработан горячей водой и отфильтрован. Фильтрат выпарен досуха, и для полученного осадка записаны кривые нагревания до 650° и охлаждения (фиг. 46). На основании характерного обратимого эффекта (590°), соответствующего полиморфному превращению сернокислого калия (584°), заключаем о присутствии его в пробе, а это доказывает нам, что лёвигит в процессе дегидратации не сохранил остаток в виде единого структурного комплекса, как алунит, а, подобно ярозиту (см. ниже), оказался разложенным на составные части, в данном случае глинозем, сернокислый алюминий и сернокислый калий.

Во всем дальнейшем поведении лёвигит тождественен алуниту, нагретому до завершения экзотермического эффекта.

Таким образом, термический анализ лёвигита дает материал для доказательства того, что продукты гидратации алунита сохраняются в виде единого химического и структурного комплекса вплоть до экзотермического эффекта (790°).

В заключение можно написать следующую схему термического разложения лёвигита при нагревании:



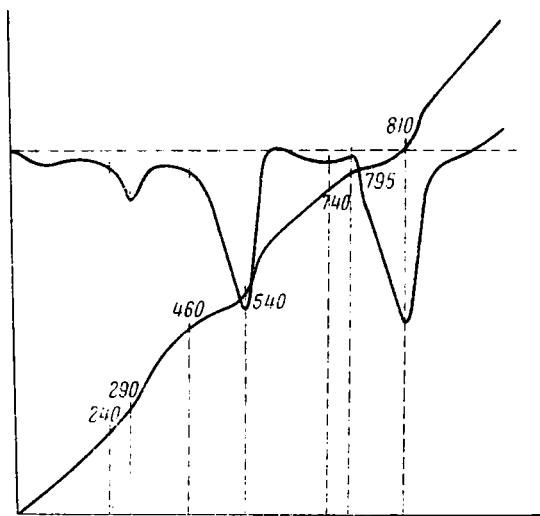
Дополнительно был исследован препарат, представляющий собой смесь алунита и лёвигита. Получен он был нагреванием в автоклаве трех частей сернокислого алюминия и одной части сернокислого калия в присутствии воды (190°, 45 минут).

Микроскопически в нем хорошо различаются оба минерала. Термограмма такой смеси (фиг. 47) представляет собой как бы синтетическую кривую лёвигита и алунита: на ней, помимо общих для обоих минералов эффектов, появляется низкотемпературный эффект лёвигита и экзотермический алунита.

В. Натроалунит — $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Натроалунит подобен алуниту. Тв. 4, уд. вес 2,6. Оптический знак положительный, $\text{Ng}=1,568$ (по Винчеллу), $\text{Nm}=1,585$, $\text{Ng}-\text{Nr}=0,01$ (по Бетехтину, 1950).

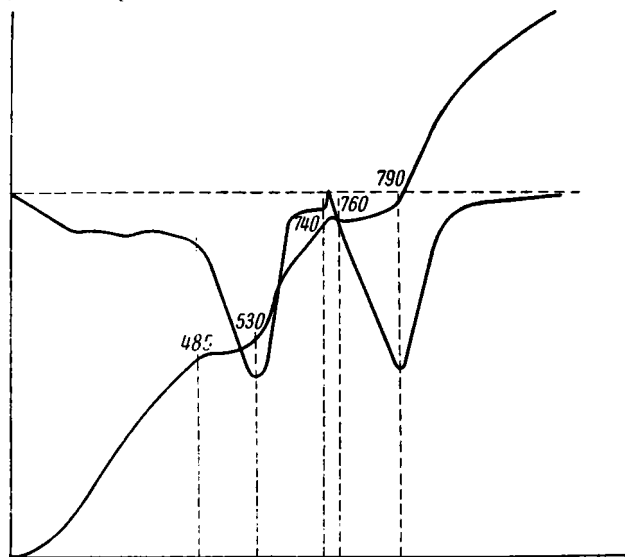
Натроалунит в природе очень редок. Обычно он встречается не в чистом виде, а как изоморфная примесь к калиевому алуниту. В нашем распоряжении не было природного натроалунита, и потому для термографического изучения мы приготовили соответствующий искусственный препарат. Как и калиевый алунит, он был синтезирован путем нагревания смеси из одной части сернокислого натрия и трех частей сернокислого



Фиг. 47. Кривые нагревания механической смеси алунита и лёвигита.

алюминия в присутствии воды в автоклаве при 230° в течение 6 часов. Полученный таким способом натроалунит имел $N_g = 1,565 \pm 0,003$, что, как видим, весьма близко совпадает с данными Винчелла. Кристалличность полученного препарата хорошая, двупреломление его очень низкое.

Термограмма этого синтетического натрового алунита представлена на фиг. 48. Она, в сущности, полностью повторяет термограмму калиевого алунита и отличается от нее лишь тем, что температура всех трех реакций для натрового алунита несколько ниже: вместо первой $525-550^{\circ}$, второй 790° и третьей $810-840^{\circ}$ у калиевого алунита (фиг. 35), соответственно, первая $485-530^{\circ}$, вторая 740° и третья $760-790^{\circ}$ у натрового. Природа реакций при нагревании натрового алунита, естественно, та же самая, что и у калиевого.



Фиг. 48. Кривые нагревания натрового алунита.

Вследствие большого сходства кривых нагревания калиевого и натрового алунита, различать тот и другой, в случае их механической смеси, термографическим методом невозможно.

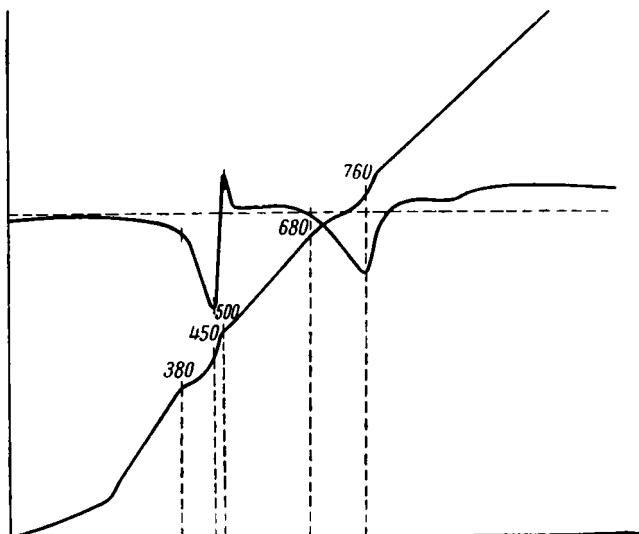
Г. Ярозит — $KFe\ddot{\text{S}}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Система тригональная, кристаллы ромбоэдрические, кубовидные или с базисом, иногда волокнистые или зернистые массы. Тв. 3, уд. вес 3,2. Одноосный отрицательный, $N_m = 1,820$, $N_p = 1,715$, $N_m - N_p = 0,105$. Цвет желтый, плеохроичен. Иногда двусосный, в сечениях по базису иногда различаются шесть двусосных сегментов с очень малым углом оптических осей около N_p и плоскостью оптических осей, параллельной ребру. Кристалл, следовательно, ромбический. В воде не растворяется, но растворяется в HCl (Винчелл, 1949).

На фиг. 49 приведена термограмма искусственного ярозита теоретического состава ($K_2O - 9,4$, $Fe_2O_3 - 47,9$, $SO_3 - 31,9$ и $H_2O - 10,8\%$), полученного в автоклаве (230° , 6 часов) из смеси трех частей сернокислого железа (окисного) и одной части сернокислого калия в присутствии воды. Оптические константы его: $N_m = 1,818 \pm 0,003$, $N_p = 1,715 \pm 0,002$.

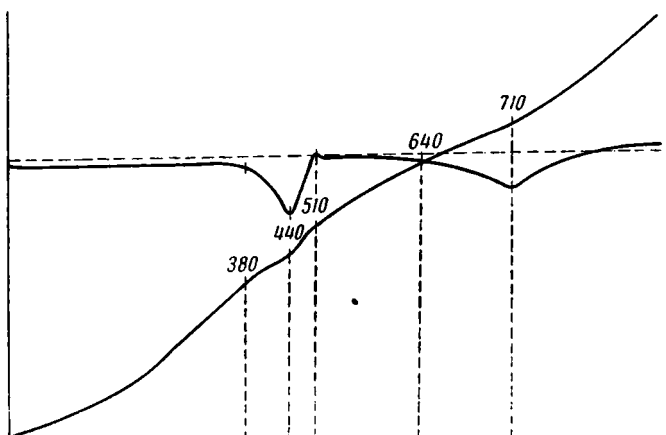
Термограмма характеризуется эндотермическим эффектом при $380-450^{\circ}$, непосредственно переходящим в острый экзотермический пик, и эндотермическим эффектом в интервале температур $680-760^{\circ}$.

Природный уральский ярозит, полученный от Т. Н. Шадлув, состава K_2O — 7,29, Fe_2O_3 — 47,16, SO_3 — 30,32, H_2O — 10,89, PbO — 3,39, BaO — 0,08, SiO_2 — 0,58, Na_2O — 0,50, сумма — 100,21%, имеет термограмму (фиг. 50), аналогичную предыдущему образцу, особенно если



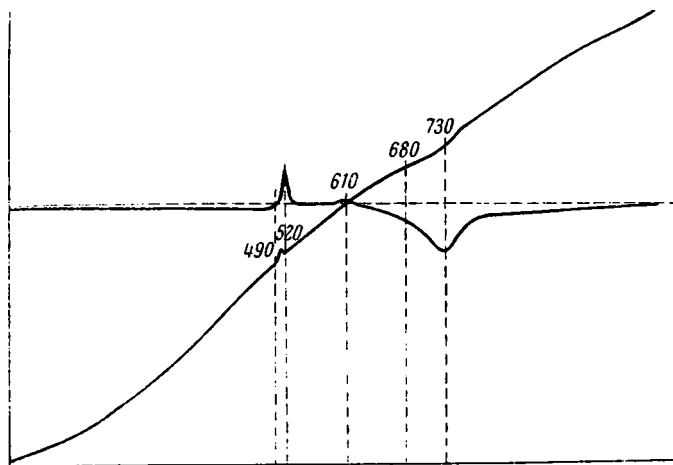
Фиг. 49. Кривые нагревания ярозита (искусственного).

учесть, что зарегистрирована она для малой навески (всего 0,4 г, тогда как нормально берется 2 г). Показатели преломления последнего образца: $N_m=1,82-1,83$, $N_p=1,72-1,73$.

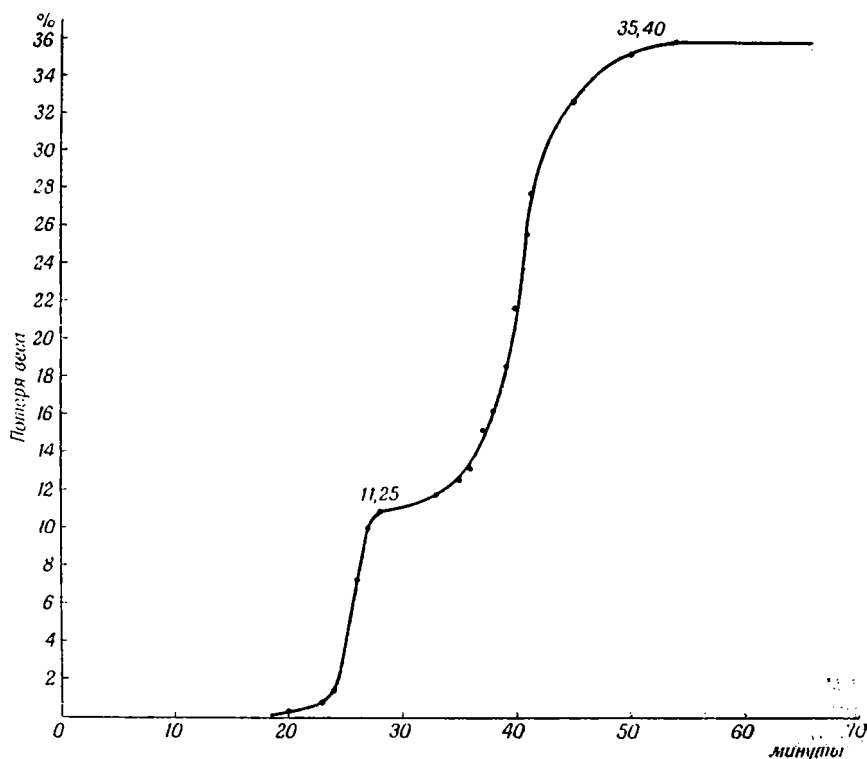


Фиг. 50. Кривые нагревания ярозита (природного).

Термограмма осторожно обезвоженного калиевого ярозита более отчетливо выявляет экзотермическую реакцию при 490° . В этом случае обнаруживается, кроме того, не отмеченный ранее очень небольшой второй экзотермический эффект при $600-610^\circ$ (фиг. 51). Наличие на термограмме этих двух экзотермических эффектов является характерной термографической чертой как для искусственного, так и для природного ярозита.



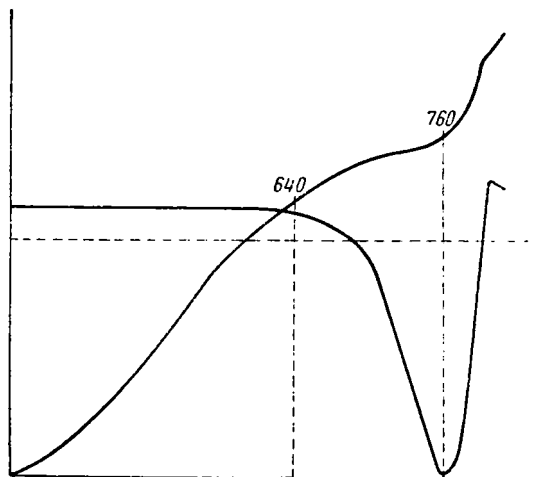
Фиг. 51. Кривые нагревания осторожно обезвоженного искусственного ярозита.



Фиг. 52. Кривая изменения веса при нагревании искусственного ярозита.

руется термографически. Удобно для этой цели записать термограмму предварительно прогретого при 800° образца. В этом случае на термограмме

совершенно отчетливо обнаруживаются два обратимых эндотермических эффекта при температурах, близких к 584 и 1069°, что отвечает соответственно температурам полиморфного превращения и плавления сульфата калия. Окись железа хорошо идентифицируется рентгеном.

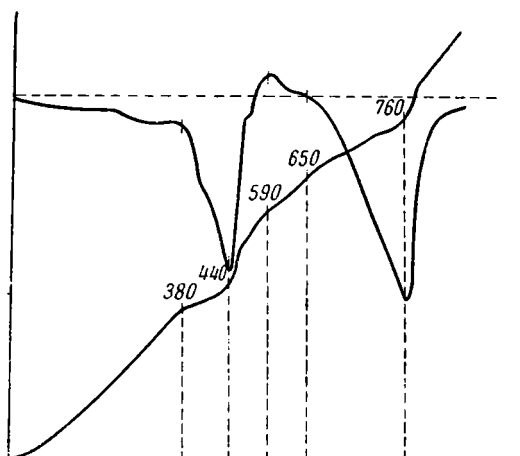


Фиг. 53. Кривые нагревания сульфата трехвалентного железа.

ющего уменьшения веса, соответствующего удалению SO_3 в ходе второй эндотермической реакции диссоциации при 680—760°. В итоге теряется 24,15% веса, тогда как теоретически должно выделяться 23,94%, или три молекулы SO_3 . На фиг. 53 приведена термограмма обезвоженного сульфата трехвалентного железа, убеждающая нас в том, что высокотемпературная эндотермическая реакция ярозита действительно отвечает диссоциации сернокислого железа. Данная интерпретация эндотермических реакций полностью совпадает с таковой наших предшественников (Толстихина, 1948; Kulp и Adler, 1950). Относительно природы первой экзотермической реакции ярозита Кульп и Адлер высказываются в том смысле, что это результат кристаллизации выделившейся в аморфном состоянии Fe_2O_3 . Факт второй экзотермической реакции (600—610°) никем не отмечался.

Объяснение природы этих реакций мы находим в следующих наблюдениях. Осторожно обезвоженный ярозит приобретает темнокоричневую окраску. Обработанный после этого водой, он оставляет осадок, составляющий (по нашим определениям) 33% первоначального веса образца. Рентгенограмма осадка дает ясные линии гематита, а непосредственным анализом в нем определяется 98,28% окиси железа. Выделившиеся 33%

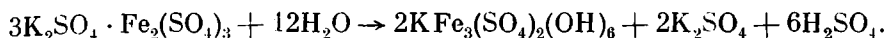
Природа низкотемпературного эндотермического эффекта на кривой нагревания (380—450°) отчетливо определяется на основании данных кривой изменения веса ярозита, записанной при нагревании его приблизительно с той же скоростью, что и при регистрации кривой нагревания (фиг. 52). В процессе рассматриваемой реакции ярозит теряет полностью свою конституционную воду—11,25% (теоретическое содержание—10,80%). Эта потеря резким перегибом на кривой изменения веса отделена от последую-



Фиг. 54. Кривые нагревания ярозита, полученного в осадке при нагревании фильтрата после отделения двух молекул окиси железа, выделившихся при обезвоживании исходного ярозита.

окиси железа составляют ровно две молекулы Fe_2O_3 из трех имеющих: в ярозите. Составляющая ярозита, переходящая в раствор после обработки водой, химически отвечает формуле $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. При нагревании раствор этот мутнеет и из него выпадает осадок ярозита. Что выпадает действительно ярозит, доказываем, во-первых, оптическими константами новообразования, точно соответствующими исходному ярози, во-вторых — его термограммой, также принципиально тождественной термограмме исходного образца [ср. фиг. 49 (исходный ярозит) с фиг. 54 (ярозит из фильтрата)].

То обстоятельство, что при выпадении ярозита раствор становится резко кислым, делает вероятным следующую реакцию выпадения ярозита:



Иными словами, мы считаем, что в раствор после обезвоживания ярозита переходит двойной сульфат калия и железа. Основанием для такого представления служит факт отсутствия выпадения ярозита при нагревании раствора смеси K_2SO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в соотношении 1 : 1. Кроме того, рентгеновские данные также полностью подтверждают сделанный вывод.

Образовавшаяся при обезвоживании ярозита двойная соль $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ распадается и диссоциирует в интервале температур 680—760°. Следовательно, реакция обезвоживания ярозита сопровождается и реакцией разложения на Fe_2O_3 и $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. По аналогии с алунитом мы считаем, что интересующий нас экзотермический эффект (450°; см. фиг. 49) обусловлен именно этим необратимым разложением ярозита, но не кристаллизацией выделившейся сначала в аморфном состоянии Fe_2O_3 . Второй экзотермический эффект на термограмме при 600—610° связан, по видимому, с превращением Fe_2O_3 из γ - в α -форму. Визуальным подтверждением такого превращения является изменение окраски образца при этой температуре — из темнокоричневой она становится яркокрасной.

Д. Натроярозит — $\text{NaFe}_3 \cdots (\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Минерал тригональный, оптически отрицательный. Показатели преломления: $\text{Nm}=1,832$, $\text{Nr}=1,750$, $\text{Nm}-\text{Nr}=0,082$. Цвет желтый или бурый. Плеохроирует. Растворяется в HCl , в воде не растворяется.

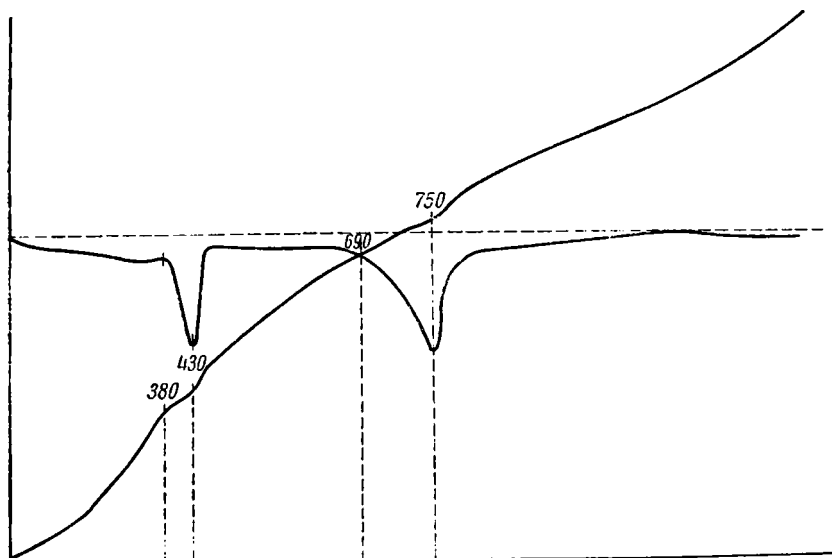
Термоаналитически нами изучались искусственный натроярозит состава $\text{Na}_2\text{O} - 5,53$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 56,20$, $\text{SO}_3 - 28,59$, $\text{H}_2\text{O} - 9,68\%$ и природные образцы, полученные от Ф. В. Чухрова (фиг. 55, 56 и 57).

Синтезированный натроярозит буро-желтого цвета и имеет следующие показатели преломления: $\text{Nm}=1,830$, $\text{Nr}=1,752 \pm 0,003$. Оптические константы природных образцов натроярозитов полностью совпадают с данными, приводимыми в литературе.

При рассмотрении термограмм становится очевидным, что как искусственный, так и природный натроярозиты дают однотипные термограммы. На них представлены два отчетливых, почти равноценных по площадям, эндотермических эффекта в интервале температур приблизительно 360—460° и 630—750°.

Экзотермический эффект, который как бы срезает эндотермический при 360—440°, так же как у калиевых ярозитов, отчетливо проявлен лишь у одного природного образца (фиг. 57). Оказывается, однако, что в этом образце, наряду с 3,91% Na_2O , содержится 3,47% K_2O . Для этого же образца намечается и слабый экзотермический эффект при 600°. Два других образца натроярозита не показывают на термограммах экзотер-

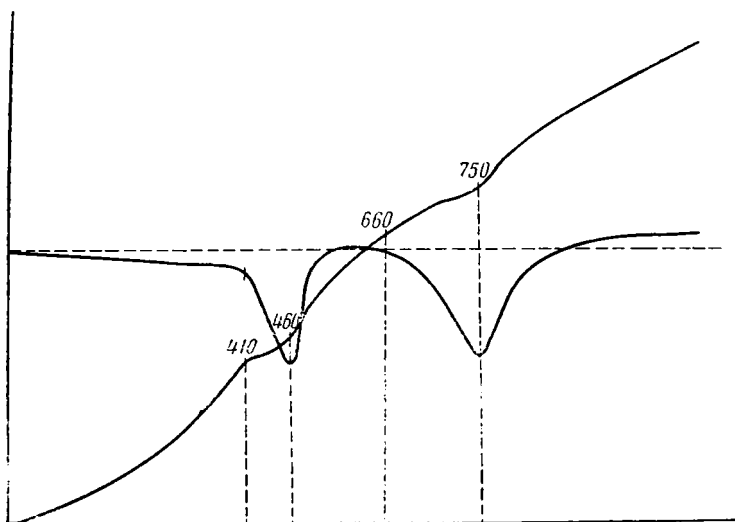
мических эффектов. Природный образец — чистый натроярозит (фиг. 56) — характеризуется следующим содержанием главных окислов: Na_2O — 5,47, K_2O — 0,62, Fe_2O_3 — 49,01, SO_3 — 32,77, H_2O — 11,33, As_2O_5 — 0,08,



Фиг. 55. Кривые нагревания искусственного натроярозита.

MgO — 0,31, TiO_2 — 0,08, SiO_2 — 0,54, Al_2O_3 — 0,33, CaO — 0,09, сумма — 100,63%.

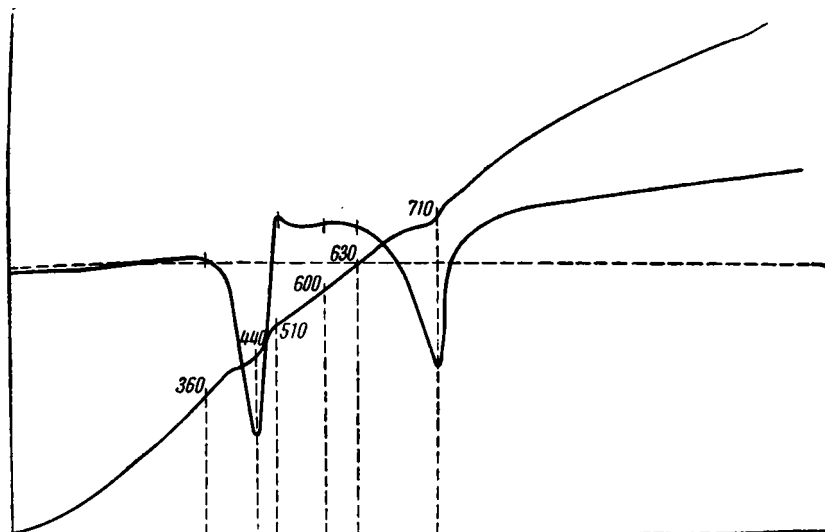
Поскольку для этих образцов экзотермические эффекты не обнаружены, а минерал, между тем, как и калиевый ярозит, распался, выделив две



Фиг. 56. Кривые нагревания природного натроярозита.

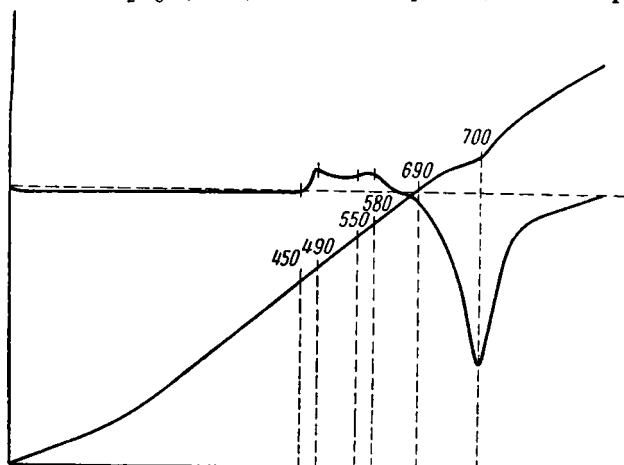
молекулы Fe_2O_3 (доказывается по предыдущему), то можно думать, что экзотермическая реакция разложения скрыта в области развития эндотермической реакции. Термограмма осторожно обезвоженного искус-

ственного натроярозита показывает, что это именно так и есть (фиг. 58). Наряду с отчетливо проявленной экзотермической реакцией (450—490°),



Фиг. 57. Кривые нагревания натроярозита (природного), содержащего в составе около 3% окиси калия.

теперь выявилась также и вторая экзотермическая реакция полиморфного превращения Fe_2O_3 (580°). Таким образом, по содержанию реак-



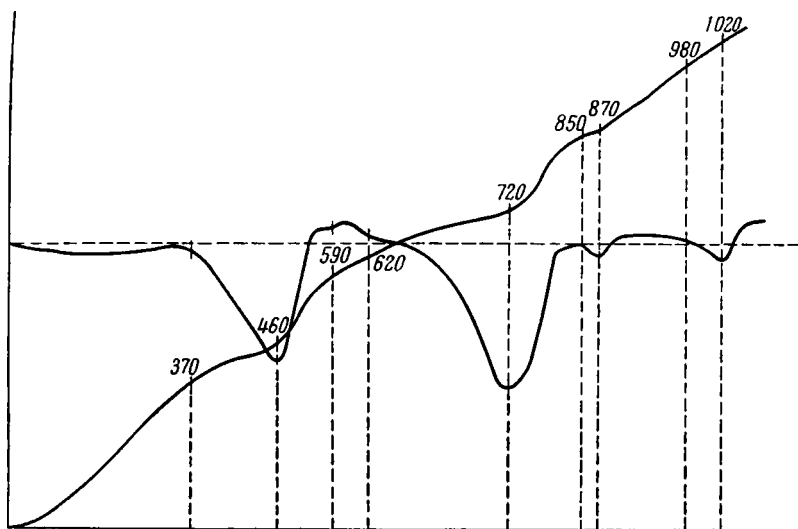
Фиг. 58. Кривые нагревания осторожно обезвоженного искусственного натроярозита.

ций натровый ярозит не отличается от калиевого, но экзотермическая реакция, скрываемая эндотермической реакцией обезвоживания, на термограммах натроярозитов не выявлена.

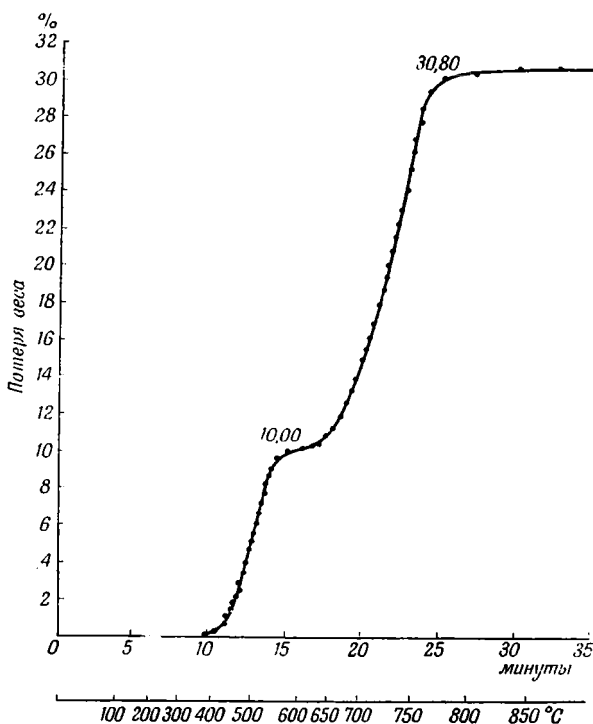
Е. Плюмбоярозит — $\text{PbFe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$

Минерал триклинный, оптически отрицательный. Цвет буро-желтый, уд. вес 3,67. Показатели преломления: $\text{Nm} = 1,872\text{—}1,878$, $\text{Nr} = 1,783\text{—}1,786$, $\text{Nm}\text{—Nr} = 0,089\text{—}0,092$. Плеохроичен.

Термоаналитически нами изучался природный пюмбоярозит из Средней Азии, полученный от Н. Н. Смольяниновой. Химический анализ его



Фиг. 59. Кривые нагревания пюмбоярозита.



Фиг. 60. Кривая изменения веса при нагревании пюмбоярозита.

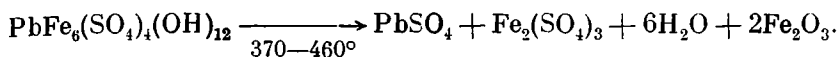
следующий: PbO — 17,22, Fe_2O_3 — 44,12, SO_3 — 28,29, H_2O — 10,00, нерастворимый остаток в HCl — 1,22, сумма — 100,85%. Оптические данные: $N_m = 1,873$, $N_p = 1,783$. По всем этим параметрам исследованный образец должен быть отнесен к чистой разновидности пюмбоярозита.

Термограмма его представлена на фиг. 59. На ней мы видим четыре эндотермических эффекта: I — 370—460°, II — 620—720°, III — 850—870°. IV — 980—1020°. Кроме того, отмечается слабый экзотермический эффект при 590°.

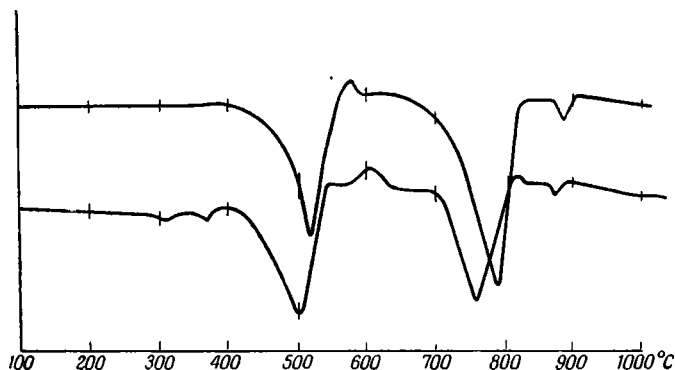
На фиг. 60 дана кривая потери веса пюмбоярозитом при нагревании его приблизительно с той же скоростью, что и при регистрации кривой нагревания. При сопоставлении данных, получаемых по

средством этой кривой, с результатами кривой нагревания, легко убедиться, что первая эндотермическая реакция (370—460°) отвечает

выделению плюмбоарозитом всей конституционной воды (потеря веса 10,00%, теоретически должно выделиться воды 9,55%). Следствием этого процесса, как и в предыдущих случаях, явилось разрушение структуры: выделение PbSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ и двух молекул Fe_2O_3 . Реакцию можно представить следующим уравнением:



Далее, судя по кривой изменения веса, в интервале 620—720° в момент второй эндотермической реакции произошло разложение сернокислого железа на Fe_2O_3 и SO_3 (потеря веса 20,80%, теоретически при этой реакции должно выделиться 21,23%). Четвертая молекула SO_3 остается связанной в сернокислом свинце, который при данных температурах не диссоциирует.



Фиг. 61. Дифференциальные кривые нагревания плюмбоарозитов (по Кульпу и Адлеру, 1950).

Наше объяснение природы рассмотренных двух эндотермических реакций согласуется с ранее высказанным на этот счет мнением Кульпа и Адлера (1950), подтвержденным рентгеновскими данными.

Что касается трактовки последующих реакций, то здесь мы расходимся с названными американскими исследователями.

Третья эндотермическая реакция (850—870°), по их мнению, обусловливается примесью к плюмбоарозиту аргентоарозита и связана с плавлением серебра, образующегося при разложении аргентоарозита. Мы считаем, что такое объяснение рассматриваемой эндотермической реакции неверно. Нет надобности в привлечении аргентоарозита к ее объяснению, так как сам плюмбоарозит обязан давать эту реакцию, являющуюся не чем иным, как полиморфным превращением PbSO_4 , что легко и просто доказывается термограммой этой соли (см., например, фиг. 3).

Четвертая и последняя эндотермическая реакция плюмбоарозита (980—1020°) связана с плавлением и одновременно с частичным разложением PbSO_4 . Обе последние эндотермические реакции обратимы.

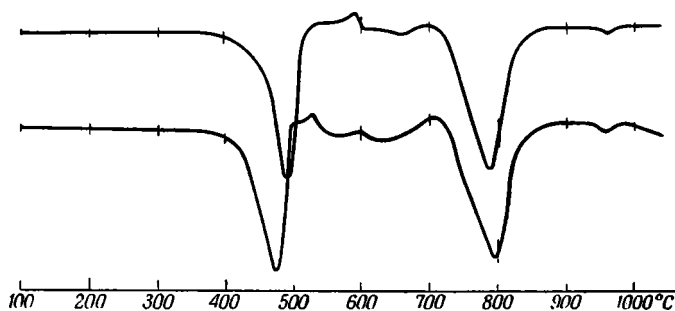
Кульп и Адлер (1950) в своей работе приводят несколько термограмм образцов плюмбоарозита из различных месторождений. Две из них мы воспроизводим на фиг. 61. Как видим, на этих термограммах высокотемпературный эндотермический эффект плавления сернокислого свинца (980—1020°) почему-то отсутствует. О неверном истолковании эндотермического эффекта при 885° мы уже говорили. Можно разве еще добавить, что лишним доказательством ошибочности истолкования Кульпом

и Адлером рассматриваемых эффектов является то обстоятельство, что в чистом, по мнению этих авторов, аргентоярозите эндотермический эффект плавления металлического серебра при 950° в несколько раз меньше по площади, чем аналогичные эффекты у их свинцовых ярозитов, хотя в последних установлены лишь следы аргентоярозита (фиг. 62).

Ж. Аргентоярозит — $\text{AgFe}_3^{III}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Минерал гексагональный с ясной базальной спайностью. Оптически отрицательный. Показатели преломления: $N_m=1,905$, $N_p=1,785$, $N_m-N_p=0,120$. Цвет желто-бурый.

Термоаналитически нами исследован аргентоярозит теоретического состава $\text{Fe}_2\text{O}_3—53,23$, $\text{SO}_3—27,18$, $\text{Ag}_2\text{O}—10,47$, $\text{H}_2\text{O}—9,12\%$, полученный путем нагревания в автоклаве (230° , 6 часов) смеси из трех частей сернокислого железа (окисного) и одной части сернокислого серебра в присутствии воды. Оптические константы полученного таким способом аргентоярозита точно совпадают с приведенными выше. До настоящего



Фиг. 62. Дифференциальные кривые нагревания аргентоярозитов (по Кульпу и Адлеру, 1950).

времени отечественными учеными аргентоярозит термоаналитически не изучался. Из иностранных работ, касающихся этого вопроса, отметим исследования Кульпа и Адлера (1950). Для аргентоярозита названными авторами приводятся как конкретные термограммы (фиг. 62), так и интерпретация их, основывающаяся главным образом на рентгенографическом фазовом анализе по ходу нагревания. Авторы рисуют следующую картину превращений аргентоярозита при нагревании.

Подлежащими обсуждению признаются на термограмме аргентоярозита следующие эффекты: I — крупный эндотермический при $400—480^{\circ}$, II — такой же приблизительно при $700—800^{\circ}$ и III — слабый эндотермический при $950—960^{\circ}$.

Хотя на приведенных термограммах отражены и другие эффекты (экзотермический около $500—550^{\circ}$ и здесь же эндотермический), они не обсуждаются, повидимому, потому что приписываются влиянию примесей, хотя об этом говорится очень неопределенно. Объяснение эффектам дается следующее.

Первая эндотермическая реакция — дегидратация и распад ярозита по схеме:

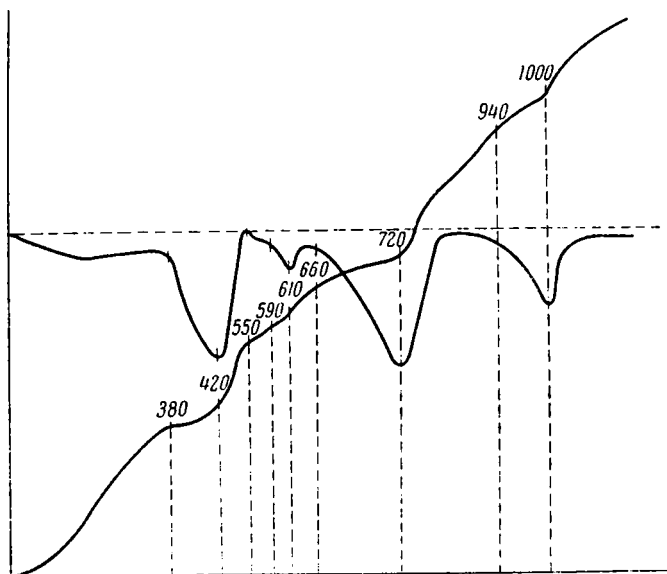


Потеря кислорода допускается потому, что разложение Ag_2O происходит всего лишь при 300° . Полученная авторами рентгенограмма этого образца ярозита, прогретого до 500° , показала лишь присутствие Fe_2O_3 и

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и не обнаружила Ag_2SO_4 ; отсюда и постулируется образование металлического серебра при первой реакции. Что при 500° в образце нет Ag_2SO_4 , выводится еще из того, что на термограмме «нет» дополнительного пика, который указывал бы на «распад» Ag_2SO_4 ниже температуры его разложения (652°) или равной ей. Мы взяли в кавычки «нет» и «распад» в последней фразе, чтобы показать, что они являются плодом какого-то недоразумения.

Как мы уже отмечали, эндотермическая реакция, правда расплывчатая, около 600° проявлена достаточно заметно, что же касается температуры 652° , то это температура не распада Ag_2SO_4 , а его плавления (660°). Распад же этой соли происходит при температуре 1085° .

Вторая эндотермическая реакция ($700\text{--}800^\circ$) — разложение серно-кислого железа.



Фиг. 63. Кривые нагревания искусственного аргентоярозита.

Третья эндотермическая реакция (950°) — плавление металлического серебра, образовавшегося еще в процессе первой эндотермической реакции.

Нашими термоаналитическими исследованиями химически чистого аргентоярозита схема термических превращений его, приведенная американскими исследователями, опровергается в существенных ее частях.

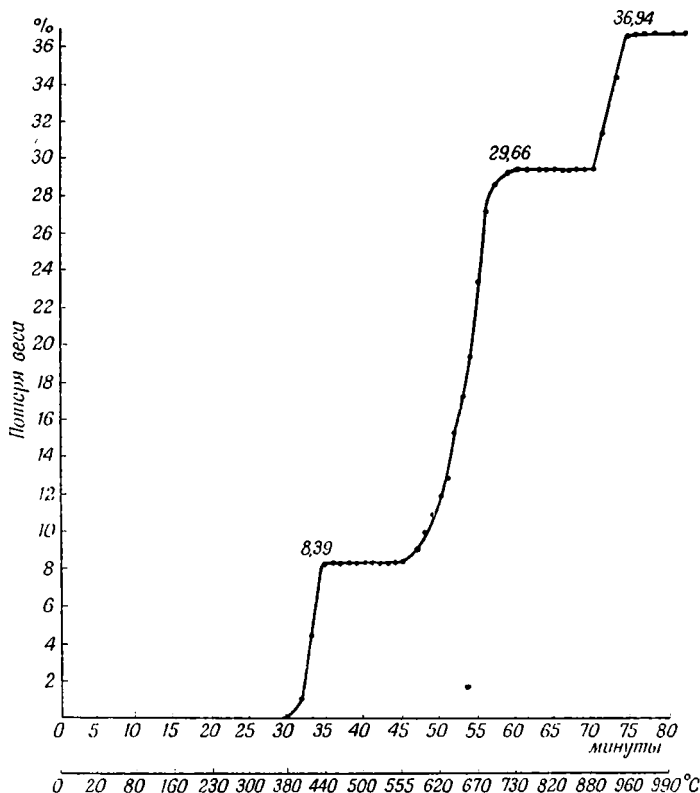
На фиг. 63 приведена термограмма нашего аргентоярозита, на которой совершенно отчетливо зафиксированы не три, как считают Кульп и Адлер, а четыре эндотермических эффекта: I — $380\text{--}420^\circ$, II — $590\text{--}610^\circ$, III — $660\text{--}720^\circ$ и IV — $940\text{--}1000^\circ$; кроме того, один экзотермический эффект приблизительно при 550° .

На фиг. 64 приведена кривая потери веса того же материала, записанная при той же скорости нагревания образца, что и при регистрации кривой нагревания. При сопоставлении термограммы и кривой изменения веса можно установить следующее.

1. Первая эндотермическая реакция $380\text{--}420^\circ$ — это потеря аргентоярозитом всей конституционной воды (убыль веса $8,39\%$, теоретическое содержание воды $9,12\%$). Если бы реакция шла по схеме Кульпа и Ад-

лера, то дополнительно к воде должно было бы выделиться еще кислорода 0,8% и SO_3 3,6%. Между тем, этого нет.

2. Эндотермическая реакция между $590-610^\circ$, «отсутствующая» на термограмме аргентоярозита у Кульпа и Адлера, отвечает плавлению Ag_2SO_4 . Реакция эта обратима, а что она действительно соответствует именно плавлению, а не разложению этой соли, доказывается кривыми нагревания и охлаждения химически чистого Ag_2SO_4 , приведенными на фиг. 65, где эта реакция фиксируется приблизительно при $640-650^\circ$. Во всех химических справочниках температура плавления сернокислого серебра дается равной 660° .

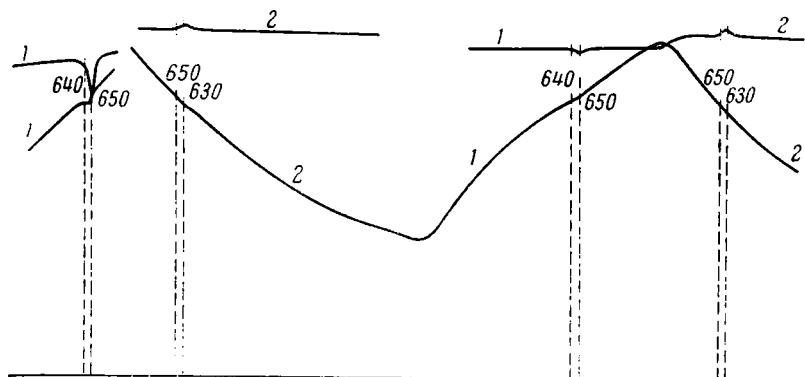


Фиг. 64. Кривая изменения веса при нагревании искусственного аргентоярозита.

3. Третья эндотермическая реакция ($660-720^\circ$), в согласии с Кульпом и Адлером, объясняется разложением $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на Fe_2O_3 и SO_3 . На кривой изменения веса ей соответствует убыль веса на 21,27% ($29,66 - 8,39 = 21,27\%$). Теоретически при этой реакции должно выделиться 20,37% SO_3 , что соответствует трем молекулам SO_3 ярозита. Четвертая молекула SO_3 , очевидно, все еще продолжает быть связанной с сернокислым серебром.

4. Четвертая и последняя эндотермическая реакция ($940-1000^\circ$) вызывается разложением сернокислого серебра на Ag_2O и SO_3 , а также одновременным разложением образующейся Ag_2O на металлическое серебро и свободный кислород по реакции: $2\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$, поскольку температура разложения Ag_2O равна 300° (потеря веса во время этой реакции составила $36,94 - 29,66 = 7,28\%$, теоретически должно быть 7,56%).

Что касается первой экзотермической реакции, то природа ее должна быть объяснена, как и в предыдущем случае, эффектом необратимого разложения структуры ярозита. Вторая экзотермическая реакция при 600°, отвечающая полиморфному превращению Fe_2O_3 , замаскирована в данном случае эндотермическим эффектом плавления сернокислого



Фиг. 65. Кривые нагревания до 700° (1) и охлаждения (2) химически чистого сернокислого серебра.

серебра. В связи с этими реакциями весьма сомнительным представляется вывод Кульпа и Адлера о том, что первая экзотермическая реакция фиксирует процесс кристаллизации Fe_2O_3 , поскольку рентгенограммы показывают наилучшую кристаллизацию Fe_2O_3 не при 380—420°, как следовало бы ожидать, а при более высоких температурах (около 600°).

Таким образом, на основании наших данных, вырисовывается как достоверная следующая схема превращений аргентоярозита при нагревании:

- 1) 380—420° — $2[\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6] \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- 2) 590—610° — плавление сернокислого серебра
- 3) 660—720° — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$
- 4) 940—1000° — $2\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{Ag} + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$

3. Аммонийярозит — $\text{NH}_4\text{Fe}_3^{III}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

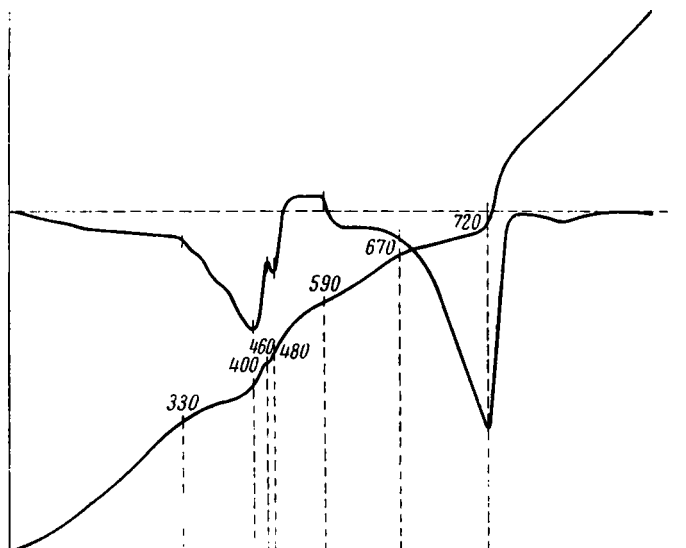
Как природное образование очень редок. Цвет его желтый. Растворяется в HCl . Оптически отрицательный. Показатели преломления: $N_m=1,800$, $N_p=1,750$.

За отсутствием природного аммонийярозита, он был нами синтезирован. Синтез осуществлен нагреванием в автоклаве (при 230°, 6 часов) смеси сернокислого железа (окисного) и сульфата аммония (на три весовых части первого — одна часть второго). Полученный ярозит содержал: Fe_2O_3 — 49,93, SO_3 — 33,38, H_2O — 11,27%. Показатели преломления его точно совпали с приведенными в справочниках для аммонийярозита.

Термоаналитически аммонийярозит никем не исследовался. Кульп и Адлер (1950), охарактеризовавшие в этом отношении ряд ярозитов (калиевые, натровые, свинцовые, серебряные), высказывают предположение, что термограмма аммониевого ярозита должна проявлять черты, характерные для прочих ярозитов: при обезвоживании (первая эндотермическая реакция) образующийся $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ должен тотчас же уле-

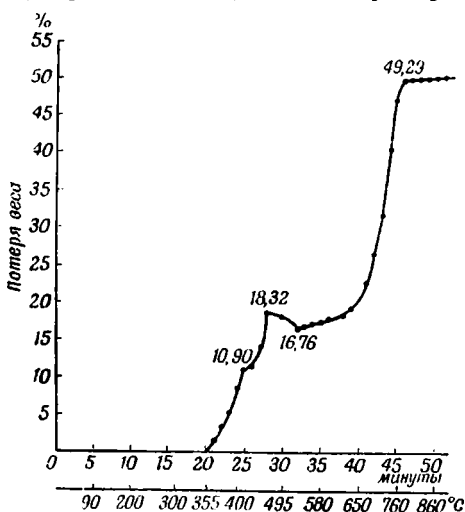
гучиваться, а из остающихся гематита и сульфата окисного железа — последний обусловит вторую эндотермическую реакцию.

Такое упрощенное представление (по аналогии) о термическом пове-



Фиг. 66. Кривые нагревания искусственного аммонийорозита.

дении аммонийорозита оказывается, однако, глубоко ошибочным. На самом деле процесс превращений в рассматриваемом соединении при нагревании идет гораздо более сложно. Энергетическую сторону этих превращений отражает термограмма синтезированного нами образца



Фиг. 67. Кривая изменения веса при нагревании искусственного аммонийорозита.

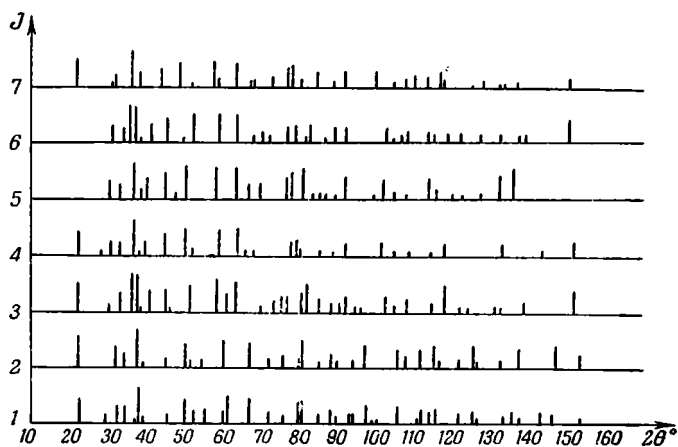
(фиг. 66). Как видим на термограмме, первая эндотермическая реакция разбита на два этапа (на возвратной ветви этого термического эффекта наблюдается прогиб при 460—480°) и, кроме того, она переходит непосредственно в экзотермический эффект. Дальнейшее течение реакций такое же, как и у обычных ярозитов. Более глубоко в содержание процессов, происходящих при нагревании аммонийорозита, позволяет проникнуть кривая изменения веса, снятая при нагревании препарата в тех же условиях, что и при регистрации кривой нагревания (фиг. 67).

Сопоставляя эту кривую по температурам с дифференциальной кривой нагревания, мы убеждаемся, что в то время как записывалась первая двухчленная эндотермическая реакция в изменении веса образца произо-

шел резкий перелом, отвечающий началу эндотермического прогиба при 460°. Нет никакого сомнения в том, что до этого перелома происходила потеря воды ярозитом, а поскольку при этом остаток распадается на

Fe_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, то образующийся сульфат аммония плавился, теряя частично NH_3 (см. фиг. 7, масканьит). Эндотермический эффект при $460-480^\circ$ соответствует началу разложения сульфата аммония на NH_3 , H_2O и SO_3 .

Известно, что при температуре около 500° и при атмосферном давлении аммиак не является стойким, а частично распадается на N_2 и H_2 , причем равновесные отношения допускают довольно интенсивный выход азота и водорода. Поскольку при этой реакции присутствуют соединения окисного железа, происходит частично их восстановление в процессе разложения и улетучивания сульфата аммония. Как только этот процесс закончен, начинается обратное окисление железа, что обуславливает экзотермический эффект на кривой нагревания и прогибание вниз кривой изменения веса. Что восстановление железа при нагревании аммонийорозита действительно происходит, доказывается непосредственно химическими анализами. В образце, нагретом до потери веса



Фиг. 68. Расположение и относительные интенсивности линий рентгенограмм минералов группы алуни́та (нумерация та же, что и в табл. 5).

в 16% и быстро охлажденном, нами химически определено 6% FeO .

Таким образом, в свете полученного фактического материала термическая история нагревания аммонийорозита (в условиях регистрации кривой нагревания) может быть установлена в следующем виде.

1. При 330° начинается обезвоживание минерала, сопровождающееся одновременным распадом остатка на гематит и сульфаты железа и аммония с частичным превращением сульфата аммония в кислую соль и плавлением ее.

2. При 460° происходит разложение сульфата аммония и одновременное частичное восстановление окисных соединений железа.

3. Следующая за тем экзотермическая реакция (конец при 590°) вызывается обратным окислением соединений железа.

4. При $670-720^\circ$ происходит разложение сульфата железа. Конечный продукт нагревания аммонийорозита — гематит.

В заключение приведем рентгеновские характеристики по методу порошкограмм исследованных нами минералов из группы алуни́т-ярозита, как природных, так и искусственных. В табл. 5 приводятся относительные интенсивности (J), углы отблеска (2θ) и расстояния между плоскими сетками (d) для изученных алуни́тов и ярозитов, а на фиг. 68 соответствующие

Относительные интенсивности (J), углы отблеска (2θ) и расстояния между плоскостями

Алунит № 1 (термограмма, фиг. 32)			Алунит № 2 (термограмма, фиг. 33)			Натроалунит № 3 (термограмма, фиг. 34)			Калиевый ярозит (термограмма, фиг. 49)		
1			2			3			4		
J	θ	d	J	θ	d	J	θ	d	J	θ	d
7	22,8	4,89	9	22,6	4,93	9	22,2	5,02	6	22,2	5,02
2	29,3	3,82	6	32,2	3,49	2	30,6	3,65	1	28,2	3,97
5	32,4	3,47	5	34,3	3,28	5	33,3	3,37	4	31,0	3,62
5	34,5	3,26	10	38,1	2,96	10	36,4	3,10	4	33,3	3,37
1	37,3	3,02	1	39,6	2,85	10	37,2	3,03	10	37,0	3,05
10	38,3	2,95	3	45,6	2,49	1	38,4	2,94	1	38,4	2,94
2	39,5	2,86	7	50,5	2,27	6	41,2	2,75	4	39,8	2,84
3	45,4	2,51	2	52,1	2,20	6	45,3	2,51	6	44,9	2,53
1	46,2	2,46	2	55,1	2,09	1	46,6	2,44	8	50,5	2,27
7	50,4	2,27	8	61,2	1,900	8	51,9	2,21	2	52,7	2,18
4	52,3	2,19	7	67,4	1,743	8	58,9	1,967	7	58,7	1,973
4	55,3	2,08	2	72,2	1,641	5	61,5	1,891	7	64,3	1,817
4	60,7	1,914	2	76,6	1,560	8	64,1	1,822	1	66,5	1,764
8	61,5	1,891	3	80,4	1,498	4	68,4	1,720	1	68,8	1,712
7	67,6	1,738	8	81,3	1,484	1	70,4	1,677	4	78,2	1,533
4	72,3	1,639	2	85,6	1,423	3	73,6	1,614	4	80,1	1,503
2	76,6	1,560	4	88,8	1,382	4	{ 75,6 77,3	{ 1,578 1,548	2	81,7	1,478
6 дв.	80,5 } 81,0 }	1,497 } 1,489 }	2	89,7	1,371	5	80,8	1,492	1	86,1	1,417
3	85,7	1,422	2	94,4	1,318	7	82,6	1,465	1	89,4	1,375
4	88,7	1,383	6	97,6	1,285	3	85,5	1,425	3	92,6	1,337
2	90,2	1,365	5	106,6	1,206	2	88,5	1,386	3	102,1	1,243
2	93,3	1,330	3	107,8	1,197	2	91,1	1,356	1	105,7	1,213
3	94,4	1,318	5	112,6	1,162	4	92,6	1,337	2	109,2	1,186
5	97,8	1,283	6	116,3	1,138	1	94,9	1,313	1	114,9	1,147
1	99,5	1,267	1	117,4	1,132	1	96,6	1,295	3	118,5	1,125
1	100,8	1,255	3	122,6	1,102	4	103,2	1,234	3	133,7	1,052
5	106,4	1,208	6	126,6	1,082	1	105,4	1,216	2	144,6	1,015
1	111,5	1,170	1	127,7	1,077	4	109,1	1,186	4	152,7	0,995
4	112,6	1,162	2	134,1	1,050	2	115,3	1,145			
3	114,7	1,148	5	138,6	1,034	7	118,8	1,123			
4	116,4	1,138	6	148,2	1,006	1	122,8	1,101			
3	122,4	1,103	4	154,9	0,991	1	125,1	1,090			
3	126,4	1,083				1	132,1	1,058			
1	127,7	1,077				1	133,4	1,053			
2	134,2	1,050				3	139,5	1,030			
3	136,3	1,042				6	152,8	0,995			
1	138,3	1,035									
3	143,9	1,017									
3	147,5	1,007									
1	154,4	0,990									

Таблица 5

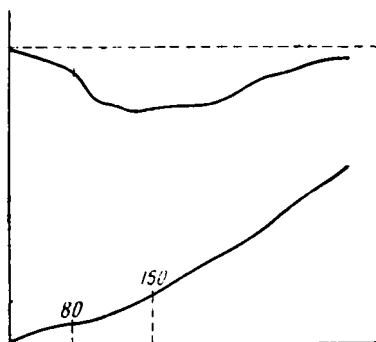
сетками (d) для минералов группы алуниита. Fe-излучение, камера равна 57,3

Плюмбоярозит (термограмма, фиг. 59)			Аргентоярозит (термограмма, фиг. 63)			Аммониярозит (термограмма, фиг. 66)		
5			6			7		
J	θ	d	J	θ	d	J	θ	d
5	30,8	3,64	5	31,2	3,59	8	22,1	5,04
5	33,4	3,36	4	34,1	3,30	2	31,2	3,59
10	37,0	3,05	10	{ 36,0 37,4	{ 3,13 3,01	4	32,1	3,50
3	38,3	2,95	1	38,5	2,93	10	36,5	3,09
6	40,5	2,79	5	41,6	2,72	4	38,8	2,91
7	45,2	2,52	7	45,7	2,49	5	44,3	2,56
2	48,2	2,37	1	50,1	2,28	7	49,2	2,32
9	51,1	2,24	8	52,4	2,19	1	52,5	2,19
9	58,7	1,973	8	59,3	1,955	7	58,4	1,982
9	64,2	1,820	8	64,2	1,820	2	59,3	1,955
4	67,3	1,745	2	68,5	1,718	7	64,1	1,822
4	69,8	1,690	3	70,7	1,671	2	67,9	1,773
6	77,1	1,552	2	72,5	1,635	2	68,3	1,723
7	78,5	1,528	4	77,3	1,548	3	73,5	1,616
8	81,5	1,481	5	79,2	1,517	5	77,4	1,547
1	84,1	1,444	1	82,3	1,469	6	78,3	1,532
1	86,2	1,415	5	83,1	1,458	2	81,3	1,484
2	87,6	1,397	1	87,2	1,402	4	85,2	1,429
1	89,2	1,377	4	89,0	1,080	1	89,1	1,378
6	92,4	1,340	4	92,6	1,337	4	92,4	1,340
1	100,0	1,262	4	103,2	1,243	4	100,6	1,257
5	102,4	1,241	1	105,2	1,217	1	105,5	1,215
2	105,6	1,215	2	107,3	1,200	3	108,4	1,192
1	108,7	1,190	3	108,9	1,888	4	110,8	1,175
5	114,4	1,150	3	114,7	1,148	3	114,2	1,152
3	116,4	1,110	2	115,9	1,141	4	117,5	1,131
1	121,1	1,098	3	119,4	1,120	2	118,6	1,125
1	123,4	1,074	3	123,1	1,099	2	129,3	1,070
1	128,3	1,054	2	128,0	1,076	1	133,4	1,053
6	133,3	1,039	3	133,2	1,054	2	137,9	1,036
8	137,1	0,996	2	138,3	1,035	3	151,6	0,997
			3	140,2	1,028			
			7	151,4	0,998			

данные представлены в виде диаграммы. Рентгеносъемка и расчет порошковых диаграмм проведены в рентгеноструктурном кабинете Института геологических наук АН СССР научным сотрудником Н. Н. Слудской.

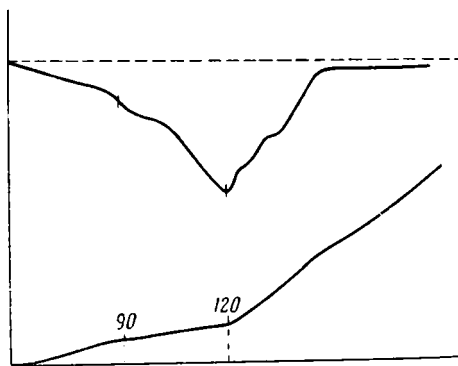
7. ГРУППА КВАСЦОВ — $RR \cdots (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Как хорошо известно, количество разновидностей квасцов, получаемых искусственным путем, очень большое, что объясняется возможностью широких изоморфных замещений в пределах групп как однозарядных, так и трехзарядных катионов. В природе, однако, встречаются квасцы лишь с алюминием в качестве трехзарядного катиона: алюмо-калиевые, алюмо-натровые и алюмо-аммониевые. Большую часть они образуются в коре выветривания горных пород в виде бесцветных налетов, волокнистых масс и землистых скоплений. Исходным материалом для образования квасцов служит, повидимому, серная кислота, получающаяся в результате гидролиза сульфатов железа, возникших в итоге окисления сульфидных руд. В отдельных случаях квасцы являются продуктами сольфатарной деятельности вулканов.



Фиг. 69. Кривые нагревания (до 500° приблизительно) алюмо-калиевых квасцов.

Термографическое определение квасцов очень ненадежно, так как они не дают на термограмме строго определенной конфигурации эффекта удаления кристаллизационной воды. Происходит это потому, что при выкипании раствора (квасцы при нагревании растворяются в собственной кристаллизационной воде) на его поверхности возникает упругая пленка и, как следствие этого, сильное пузыреобразование. В итоге ритм нагревания препарата нарушается, и это отображается на записи эффекта выделения из него воды появлением случайных, невоспроизводимых дополнительных прогибов. В качестве примера приводим на фиг. 69 и 70 последовательно зарегистрированные кривые нагревания одних и тех же квасцов в пределах интервала температур удаления кристаллогидратной воды. Они только тем и похожи одна на другую, что приблизительно в одном и том же температурном интервале имеют эндотермический эффект, что же касается характера этих эффектов, то они совершенно различны и потому не могут служить диагностическим признаком.

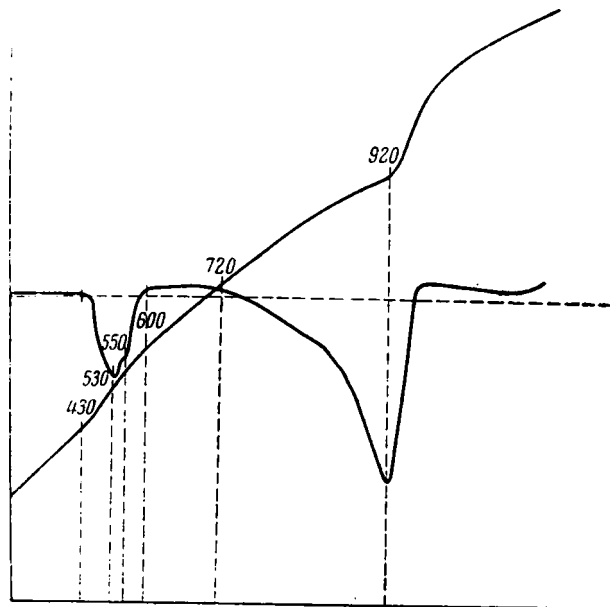


Фиг. 70. Кривые нагревания (до 500° приблизительно) алюмо-калиевых квасцов.

В высокотемпературной области квасцы дают характерный эндотермический эффект диссоциации, причем для алюмо-калиевых квасцов вслед за ним, при 1020—1040°, наблюдается еще и незначительный эндотермический (обратимый) эффект плавления сульфата калия, образовавшегося при разложении квасцов (см. фиг. 40).

Натровые квасцы, в свою очередь, при разложении образуют сульфат натрия, эффект плавления которого, однако, не отображается на термограмме, так как вследствие относительно более низкой температуры плавления (884° для химически чистого препарата Na_2SO_4) он перекрывается эндотермическим эффектом диссоциации алюмо-сульфатного компонента квасцов.

Алюмо-аммониевые квасцы (обезвоженные), наоборот, характеризуются относительно низкотемпературным двойным эндотермическим эффектом плавления и диссоциации щелочного сульфатного компонента



Фиг. 71. Кривые нагревания осторожно обезвоженных алюмо-аммониевых квасцов.

квасцов, а уже затем более интенсивно проявленным эндотермическим же эффектом разложения остаточного сульфата алюминия (фиг. 71).

8. СУЛЬФАТЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ Al и Fe и НЕКОТОРЫЕ ДВОЙНЫЕ СУЛЬФАТЫ

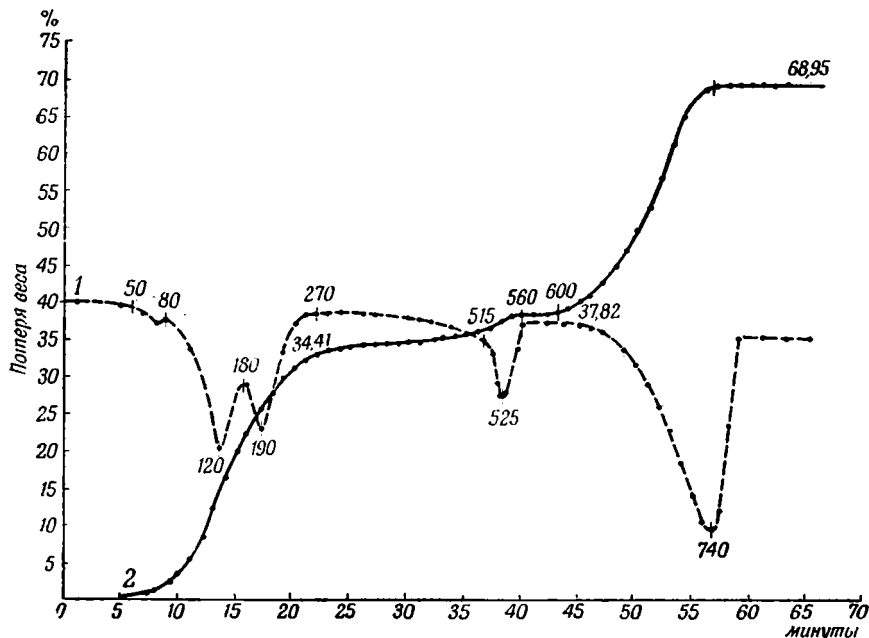
Здесь будут рассмотрены лишь немногие разновидности названных сульфатов, имевшиеся в нашем распоряжении: фиброферрит, алюминит и алюноген — из группы сульфатов трехвалентных Al и Fe, рёмерит и галотрихит — из прочих.

А. Фиброферрит — $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

Встречается обычно в виде прожилков асбестовидно-волокнистого строения и сплошных чешуйчатых агрегатов среди бурых железняков. Цвет фиброферрита бледнозеленый или слегка желтоватый. Блеск стеклянный или перламутровый. При хранении на воздухе фиброферрит легко теряет часть воды, вследствие чего оптические константы его несколько колеблются: $N_g=1,561-1,575$, $N_m=1,518-1,534$, $N_p=1,518-1,533$. Оптически положителен, $2V$ близок к 0° . Система ромбическая.

Растворим в воде. Химический состав: Fe_2O_3 — 32,0, SO_3 — 32,0, H_2O — 36,0%.

В нашем распоряжении был фиброферрит следующего состава: Fe_2O_3 — 30,17, FeO — 0,35, SO_3 — 31,36, H_2O — 37,91, нераств. остаток — 0,13, сумма — 99,92%. В пересчете на теоретический состав это дает 94,43% $\text{Fe} \cdots (\text{SO}_3) (\text{OH}) \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Остаток — главным образом избыточная (гигроскопическая) вода (3,2%). Оптические константы нашего минерала: $N_g=1,565$, $N_p=1,520$; положительный, погасание прямое, слабо плеохроичен.



Фиг. 72. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса при нагревании (2) фиброферрита (визуальная регистрация).

На фиг. 72 приведена дифференциальная кривая нагревания этого образца в комбинации с кривой изменения веса, а на фиг. 73 — термограмма фиброферрита по В. П. Ивановой (1945). Как видно, обе дифференциальные кривые по характеру и температурам тепловых эффектов, в сущности, повторяют друг друга.

В. П. Иванова (1945) представляет историю преобразований фиброферрита при нагревании следующим образом.

1. При изотермическом обезвоживании от 20 до 160° постепенно и непрерывно выделяются восемь молекул H_2O , а от 160 до 205° скачкообразно высвобождаются еще две молекулы H_2O — им автор приписывает конституционный характер.

2. Большая эндотермическая реакция при 750° происходит за счет разложения обезвоженного минерала на Fe_2O_3 и SO_3 , хотя в условиях нагревания до постоянного веса этот процесс отмечается уже при 300°, а при 450—500° количественно заканчивается.

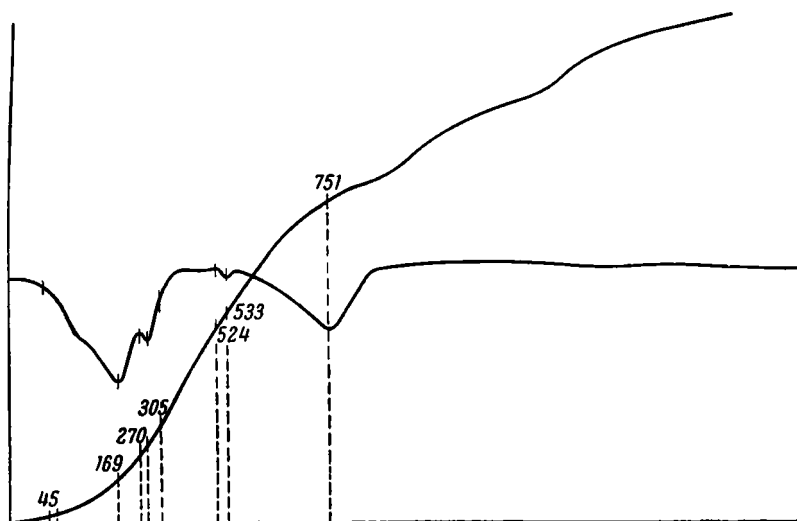
Причины незначительного по размерам, но вполне отчетливого эндотермического эффекта при 524—533° В. П. Иванова не обсуждает.

Согласно нашим данным, потеря веса образцом в процессе записи кривой нагревания распределяется следующим образом. В течение трехчленного эндотермического эффекта (50—270°) выделилось 34,41% H_2O ;

3,41% H_2O приходится на реакцию, отображенную эффектом 515—560°. Соответствующая эндотермическому прогибу при 600—740° потеря веса составляет 31,13%.

Из этих данных следует, что до 270° выделяется гигроскопическая вода плюс еще девять молекул H_2O , причем выделение последних происходит в два этапа. Сколько молекул приходится на каждый этап, сказать трудно, так как, судя по кривой нагревания, эти этапы значительно перекрывают друг друга; очевидно, вследствие этого они не разграничены и на кривой изменения веса.

Остаток воды (3,41%) удаляется во время реакции 515—560°. Он оставляет одну молекулу конституционной H_2O (на наши 94,43% фиброферрита одна молекула H_2O составит 3,40%). Параллельно с этим



Фиг. 73. Кривые нагревания фиброферрита (по В. П. Ивановой, 1945).

процессом идет выделение одной молекулы Fe_2O_3 , что визуально сказывается в появлении яркой красной окраски. Если прогретую до полного удаления H_2O пробу обработать горячей водой, то после фильтрования и отмывки в осадке оказывается ровно одна треть всего содержащегося в образце железа.

Что касается последней эндотермической реакции (600—740°), то величина потери веса (31,13%) и густые выделения паров SO_3 во время реакции однозначно указывают на разложение $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на Fe_2O_3 и SO_3 .

Таким образом, термические превращения фиброферрита в процессе нагревания, после удаления гигроскопической влажности, можно представить в виде следующих реакций по стадиям:

- 1) 50—270° — $2\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) + 9\text{H}_2\text{O}$
- 2) 515—560° — $6\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) 600—740° — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$

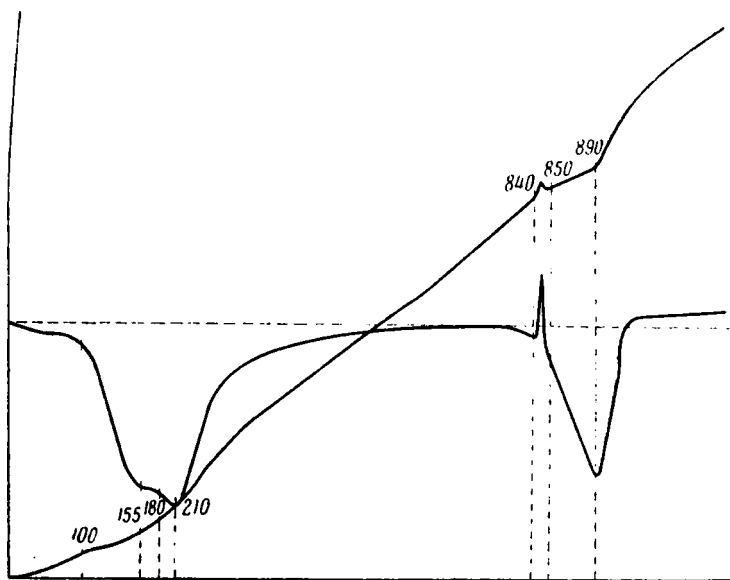
Б. Алуминит — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Минерал ромбической сингонии, белого цвета, тв. 1,66. В воде не растворяется, но растворяется в кислотах. Показатели преломления: $\text{Ng}=1,470$, $\text{Nm}=1,464$, $\text{Np}=1,459$, $\text{Ng}-\text{Np}=0,011$ (Ларсен и Берман,

1937). Оптически положительный, 2V большой. В природе сравнительно редко встречается в чистом виде, обычно находится в глинах, подвергшихся воздействию сернокислотных поверхностных вод.

Термографические данные по алюминиту приводятся в работе Мир-Али Кашкая (1939). По этим данным, термограмма алюминита характеризуется тремя эндотермическими и одним экзотермическим эффектами: I — 40—103°, II — 135—187°, III — 870—897°, экзотермический — 858°, однако исчерпывающего объяснения этим эффектам не дано.

Нами исследован природный алюминит № 52896 из коллекции Минералогического музея АН СССР. Химический состав его характеризуется следующими данными: Al_2O_3 — 31,30, SO_3 — 23,68, $\text{H}_2\text{O}_{-110^\circ}$ — 20,14, $\text{H}_2\text{O}_{+110^\circ}$ — 25,02, сумма — 100,14%. Пересчет данных анализа



Фиг. 74. Кривые нагревания алюминита.

показывает, что состав минерала сравнительно хорошо укладывается в формулу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Недостаток некоторого количества воды, повидимому, связан с ее потерей при длительном хранении образца в сухом лабораторном помещении. Показатели преломления нашего минерала совпадают с приводимыми для алюминита в справочниках: $N_g=1,470$, $N_p=1,459$.

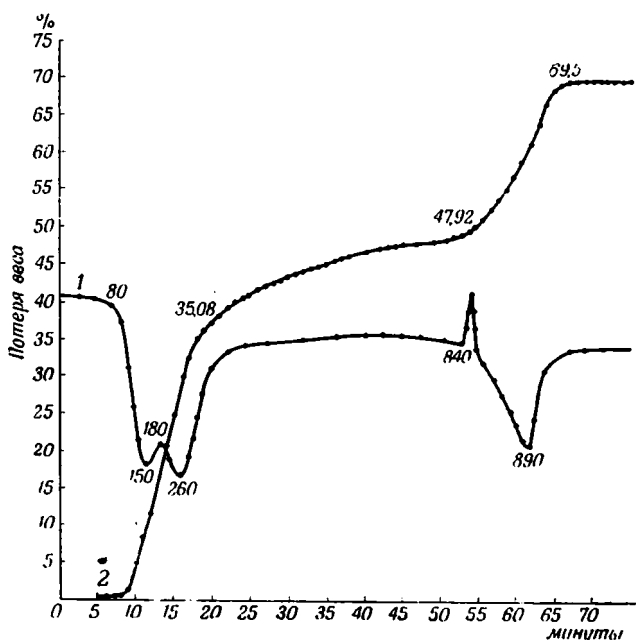
Кривая нагревания алюминита, приведенная на фиг. 74, имеет большой двойной эндотермический эффект (100—155° и 180—210°) и резкое экзотермическое поднятие при 840°, а непосредственно вслед за ним глубокий эндотермический прогиб с максимумом развития при 890°.

Для выяснения природы реакций, обусловивших отмеченные эффекты, нами дополнительно была проведена синхронная регистрация изменения веса пробы и дифференциальной кривой нагревания (фиг. 75). Из сопоставления этих кривых, а также данных оптического исследования продуктов, получаемых в процессе нагревания, можно видеть следующее.

1. Первая эндотермическая реакция в интервале температур 80—150° образуется за счет выделения двух, повидимому, молекул воды

(выделилось 11,97%, теоретически 10,2%). Оптически препарат характеризуется очень слабым двупреломлением и показателем преломления, равным $1,497 \pm 0,003$.

2. Вторая эндотермическая волна этой же реакции ($180-260^\circ$) может быть объяснена выделением последующих пяти молекул воды (выделено 35,08%, теоретически 35,7%). Показатель преломления продуктов прокаливания в зависимости от потери воды постепенно увеличивается до $1,509 \pm 0,003$. Минерал попрежнему очень слабо двупреломляет, но угол погасания отдельных индивидуумов его от прямого переходит к косому ($6-15^\circ$). После окончательного обезвоживания получается изотропная фаза с показателем преломления, равным 1,533. Можно считать поэтому, что переход аллюминита в моноклинную форму происходит после потери



Фиг. 75. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) аллюминита (визуальная регистрация).

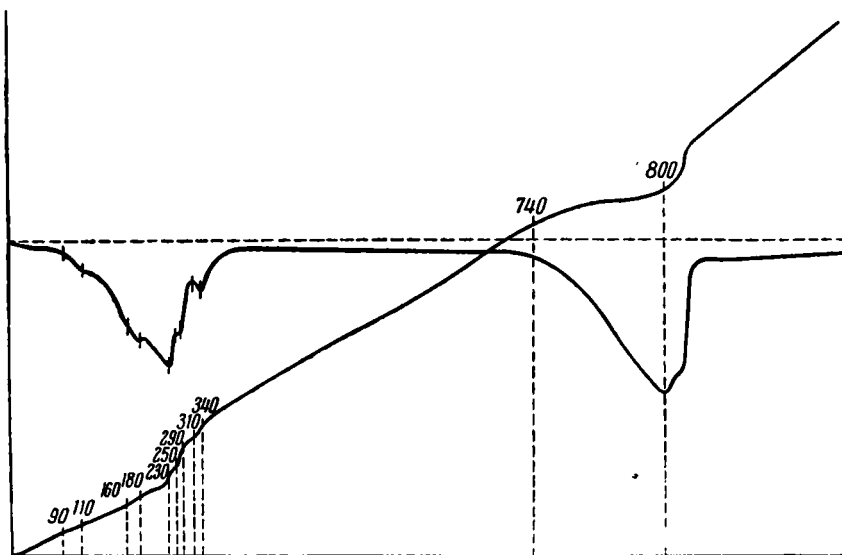
семи молекул воды, а не полного обезвоживания, как считал Винчелл (1949).

3. Последние две молекулы воды теряются аллюминитом очень медленно на большом температурном интервале, что хорошо иллюстрирует кривая изменения веса. Верхнюю температурную границу потери этой воды ни по кривой нагревания, ни по кривой изменения веса определить невозможно, так как резких перегибов на этих кривых после начала выделения воды нет, вплоть до экзотермической реакции 840° , а к этому моменту оказываются выделившимися уже, кроме всей воды, еще и 2,76% SO_3 (суммарная потеря веса $47,92\%$, содержание всей воды равно $45,16\%$). Согласно оптическим данным, можно думать, что граница полного выделения воды лежит приблизительно около 560° , так как при этой температуре нагреваемый материал из двупреломляющего превращается в изотропный с показателем преломления 1,533.

4. Все приведенные данные дают право считать, что после потери алюминитом всей воды структура его окончательно не разрушается, а продолжает временно существовать единый комплекс, который лишь с началом потери (2,76%) SO_3 становится неустойчивым и необратимо распадается, что обуславливает появление экзотермического эффекта при 840° . При распаде образуются Al_2O_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Последний немедленно диссоциирует на Al_2O_3 и SO_3 , так как разложение этой соли происходит при более низких температурах (750°), что вызывает эндотермический эффект $850\text{—}890^\circ$.

В. Алюноген — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Минерал двусосный, положительный, $2V=69^\circ$. Имеет следующие показатели двупреломления: $N_g=1,485$, $N_m=1,478$, $N_p=1,475$, $N_g-N_p=0,010$ (Винчелл, 1949). Тв. 1,5—2,0, уд. вес 1,6. Растворяется в воде.



Фиг. 76. Кривые нагревания алюногена.

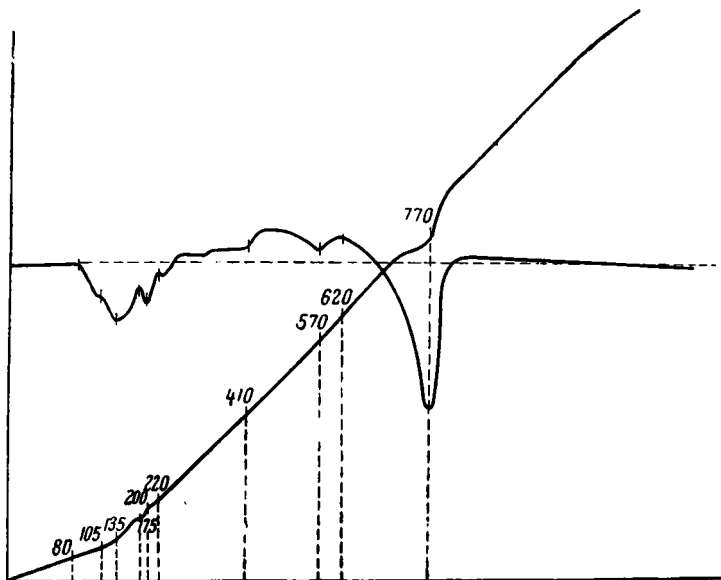
Термоаналитически нами был изучен алюноген, полученный от С. И. Набоко, следующего химического состава: Al_2O_3 — 10,27, Fe_2O_3 — 2,46, FeO — 0,20, CaO — 0,44, MgO — 0,22, SO_3 — 33,08, $\text{H}_2\text{O}_{+110^\circ}$ — 21,11, $\text{H}_2\text{O}_{-110^\circ}$ — 31,28, нераств. остаток — 0,15, сумма — 99,21%.

Пересчитывая анализ на алюноген по содержанию Al_2O_3 (10,27%) и Fe_2O_3 (2,46%), согласно теоретической формуле этого минерала, получим для него 74,5%. Микроскопически, по свойственным алюногену константам, мы действительно обнаруживаем большое его количество. Характерным для образца, судя по анализу, является избыток воды и SO_3 , прочие загрязняющие окислы представлены в ничтожном количестве.

Термограмма нашего образца алюногена представлена на фиг. 76. На ней выражен сложный эндотермический эффект удаления воды при $90\text{—}340^\circ$, который в деталях мы не рассматриваем, учитывая наличие избытка воды и SO_3 , и эндотермический же эффект при $740\text{—}800^\circ$ — разложение сульфата.

Этот минерал, как и сомольнокит, известен в СССР для Блявинского месторождения на Южном Урале. Он характеризуется каштаново-бурым цветом. Система триклиническая. Тв. 3—3,5, уд. вес 2,15. Оптические константы: $N_g=1,583$, $N_m=1,571$, $N_p=1,524$. Оптически отрицательный, $2V=49^\circ$.

Исследованный нами образец рёмерита из того же месторождения, предоставленный нам Т. Н. Шадлуи, по ее данным, характеризуется в общем теми же признаками: $N_g=1,584$, $N_p=1,528$, двусный отрицательный. Тв. 2,3, уд. вес 2,12. Минерал содержит тонкую вкрапленность пирита. Химический состав его следующий: $\text{FeO} - 10,37$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 17,82$, $\text{SO}_3 - 38,74$, $\text{H}_2\text{O} - 29,57$, нераств. остаток — 3,17, сумма — 99,67%. Если, учитывая наличие в образце пирита, рассчитать по Fe_2O_3



Фиг. 77. Кривые нагревания рёмерита.

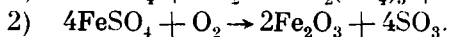
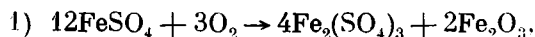
количество в нем рёмерита теоретического состава, то получим цифру 89,68%.

Термограмма нашего рёмерита приводится на фиг. 77, а соответствующая ей по скорости нагревания (приблизительно) кривая изменения веса — на фиг. 78.

Так как, судя по кривой изменения веса, вся вода (28,82%) удаляется до 220° , на ее счет следует отнести сложный, по меньшей мере трехчленный, а возможно и четырехчленный низкотемпературный эндотермический эффект, природу отдельных прогибов которого на основании одних лишь данных кривой изменения веса установить нам не удалось.

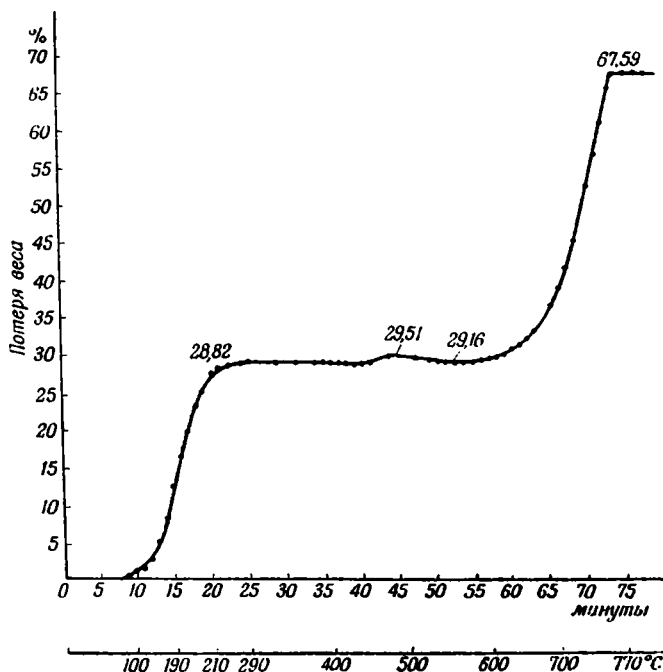
Сложный эффект, начинающийся при 410° , повидимому, отвечает распаду двойной соли на составляющие сульфаты FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и одновременно началу окисления железа и диссоциации FeSO_4 . Поскольку началу экзотермического подъема при этой температуре соответствует некоторое увеличение веса, а затем, параллельно развитию эндотермического прогиба (570°), идет нарастание убыли веса, прерываемое далее вновь увеличением веса в момент максимума этого эндо-

термического эффекта, естественно допустить, что здесь параллельно идут два процесса:



Повидимому, скорость второй реакции, возникающей спустя некоторое время после начала экзотермического подъема, вначале нарастает относительно быстрее, так как убыль веса заметно увеличивается, но затем с ростом температуры, вследствие бурного окисления железа, прекращается, что, повидимому, связано с полным переходом FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (по реакции первой).

Эндотермический эффект при $620-770^\circ$ обусловлен разложением $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на Fe_2O_3 и SO_3 .



Фиг. 78. Кривая изменения веса при нагревании ремерита.

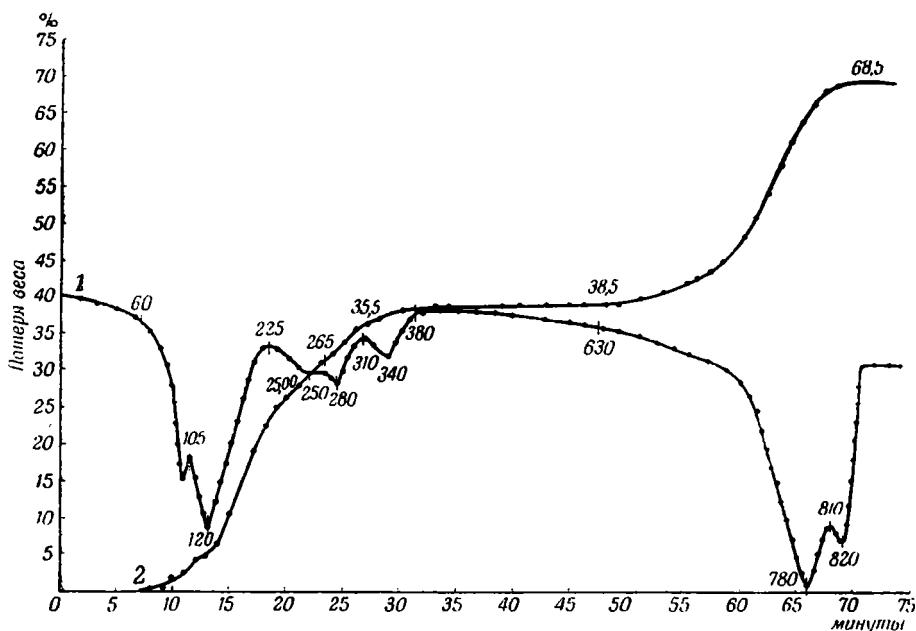
Аналогичное только что описанному чередование двух процессов диссоциации, сначала FeSO_4 , а затем $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, наблюдалось нами при нагревании мелантерита в атмосфере азота. Там также, начиная приблизительно с 400° , постепенно развивается процесс диссоциации FeSO_4 , что обуславливает появление на кривой нагревания соответствующего эндотермического прогиба. Затем, когда создалась окислительная обстановка, в результате чего все закисное железо перешло в окисное, процесс развивается уже как диссоциация $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в характерных для этого соединения более высоких температурных пределах, что и вызывает появление второго эндотермического прогиба.

Д. Галотрихит — $\text{Fe}''\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Минерал моноклинной сингонии. Оптически отрицательный, $2V$ — малый. Показатели преломления: $N_g=1,490$, $N_m=1,488$, $N_p=1,480$, $N_g-N_p=0,010$. Тв. 2—2,5, уд. вес 1,89—2,04. В воде растворяется.

На воздухе с течением времени теряет воду, но, в противоположность другим сульфатам закисного железа, при этом не окисляется. В природе химически чистым встречается очень редко. Образуется в результате воздействия растворов серной кислоты на горные породы.

Термоаналитически нами исследован образец не вполне чистого галотрихита, полученный от С. И. Набоко. Химический состав его следующий: Al_2O_3 — 7,4, FeO — 7,1, MgO — 0,6, CaO — 0,7, Na_2O — 2,7, K_2O — 0,9, H_2O — 41,1, SO_3 — 39,5, сумма — 100,00%. Рассчитывая по Al_2O_3 количество в нашем образце чистого галотрихита (теоретический состав данного минерала: Al_2O_3 — 11,48, FeO — 8,09, SO_3 — 35,90, H_2O — 44,53%), получаем цифру 64%. В числе примесей содержатся, повидимому, водные сульфаты натрия, магния, кальция и железа, причем преобладать должны соли железа и натрия.



Фиг. 79. Дифференциальная кривая нагревания (1) и синхронная ей кривая изменения веса (2) галотрихита (визуальная регистрация).

Само собой разумеется, что термограмма такого образца не может претендовать на то, чтобы быть эталоном для галотрихита, но мы все же считаем полезным ее привести как первый пример термограммы подобного рода соединений, поскольку в литературе таковых еще нет.

На фиг. 79 представлен результат синхронной записи кривой нагревания и кривой изменения веса нашего галотрихита. Сложный характер эндотермических прогибов в интервале 60 — 340° обусловлен, повидимому, в некоторой мере влиянием примесей, поэтому отнести все отдельные эффекты на счет только галотрихита вряд ли будет правильным. По всей вероятности, большой эндотермический эффект при 60 — 225° — это растворение галотрихита в собственной кристаллизационной воде и дальнейшее выкипание раствора. Согласно кривой изменения веса, при этом теряется 25% воды, что составляет не всю воду нашего галотрихита (на 64% галотрихита около 29% H_2O). Если, кроме того, учесть, что в течение этого эффекта выделилась, в частности, вода, связанная с сульфатом натрия и железа (главные среди примесей), — ста-

новится ясным, что вода галотрихита выделяется не в один прием. По-видимому, образуется моногидрат, начинающий терять свою воду при 225°. Усложнение этого второго прогиба при 250°, возможно, связывается с инверсией Na_2SO_4 .

Что касается последнего эндотермического эффекта выделения воды при 310—340°, то, быть может, он обусловлен обезвоживанием моногидрата железа. Подчеркиваем, что трактовка последних двух эндотермических эффектов произвольная, при получении новых фактических материалов она, возможно, окажется существенно иной.

Считая, что в нашем образце 64% галотрихита, мы должны на кривой веса, в результате полного разложения этого сульфата, а также и сульфата железа, получить потерю веса приблизительно в 28%. В действительности она несколько выше (около 30%). Последнее связано с повышенным содержанием в образце SO_3 . Природа эндотермических реакций (630—780°, 810—820°), таким образом, не вызывает сомнений. Это диссоциация вначале по преимуществу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, а затем $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, поскольку температура разложения последнего выше. С этим связан и двойной характер рассматриваемого эндотермического эффекта. Естественно, что окисление закисного железа закончилось при более низких температурах, поскольку нагревание осуществлялось на воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

- Байков А. А. О полиморфизме никеля. Журн. Русск. металлург. общ., 1910, № 5, 1—5.
- Белянкин Д. С. и Феодотьев К. М. К вопросу о дегидратации гипса. Тр. Петрогр. инст. Акад. Наук СССР, 1934, вып. 6, 453—561.
- Берг Л. Г. и Николаев А. В. Кривые нагревания сульфатов двухвалентных металлов. Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим. наук, 1940, № 6, 865—875.
- Берг Л. Г., Николаев А. В. и Роде Е. Я. Термография. Изд. Акад. Наук СССР, 1944.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
- Берч Ф., Шерер Дж. и Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. Изд. иностр. лит., 1949.
- Богачкий Д. Н. Диаграмма состояния системы $\text{Ni}-\text{O}_2$ и физико-химическая природа твердых фаз в этой системе. Журн. общ. химии, 1951, 21 (33), вып. 1, 3—10.
- Будников П. П. Гипс и его исследование. Изд. Акад. Наук СССР, 1933.
- Винчелл А. Н. Оптика и микроскопия искусственных минералов. ОНТИ, 1932.
- Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. Изд. иностр. лит., 1949.
- Гизберг А. С. К вопросу о двойных соединениях сернистой магнезии и сернокислого натрия. Изв. СПб. политехн. инст., 1908, 9, 485—501.
- Иванова В. П. О мелантерите и фиброферрите с Чукотского полуострова. Зап. Минер. общ., 1945, ч. 74, вып. 3, 179—188.
- Иванова В. П. и Феодотьев К. М. О диагностике и количественном определении водных минералов методом термического анализа. Сов. геол., 1945, сб. 8, 81—91.
- Капкай М. А. Физико-химическое определение алунита из Заглинского месторождения (Закавказье). Докл. Акад. Наук СССР, 1939, 24, № 9, 929—932.
- Курнаков Н. С. Новая форма регистрирующего пирометра. Изв. СПб. политехн. инст., 1904, 1, 183. Собр. избр. работ Н. С. Курнакова, т. 1, ОНТИ, 1938.
- Курнаков Н. С., Берг Л. Г. и Лелешков И. Н. Опыт применения метода кривых нагрева к исследованию характера природных солей и их смесей. Тр. 3-го совещ. по эксперим. минер. и петрогр. Изд. Акад. Наук СССР, 1940, 103—113.
- Ларсен Е. и Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. ОНТИ, 1937.
- Мукимов С. М., Крылова Н. И. и Бергман А. Г. Исследование взаимодействия в расплавах сульфатов натрия, калия, магния и кальция. Тр. Инст. химии Акад. наук Узб. ССР, 1949, вып. 2, 94—111.
- Питровский Г. Л. Об алуните из Береговского района в Закарпатье. Минер. сб. Львовск. гос. унив., 1947, № 1, 44—53.

- Сердюченко Д. П. Кальцевый ярозит. Докл. Акад. Наук СССР, 1951, 78, № 2, 347—350.
- Смольянинов Н. А. Химико-минералогический очерк Журавлинского месторождения. Тр. Инст. прикл. минер. и петрогр., 1926, вып. 19, № 120, 45—91.
- Смольянинов Н. А. Алунит. Неметаллические ископаемые СССР, т. 1. Изд. Акад. Наук СССР, 1936.
- Толстихина К. И. Ярозитовые пигменты. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1948, вып. 89, петрогр. сер., № 28, 160—163.
- Феодотьев К. М. Автоматизация трудоемких процессов термического анализа. Тр. 4-го совещ. по эксперим. минер. и петрогр., вып. 2. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1953.
- Цветков А. И. Термоаналитические характеристики безводных карбонатов. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1949, вып. 106, петрогр. сер., № 30, 67—95.
- Цветков А. И. 1. Новый скоростной химический и фазовый анализ известняков и доломитов. Докл. Акад. Наук СССР, 1951, 79, № 2, 295—298.
- Цветков А. И. 2. Динамическое взвешивание при нагревании как метод фазового анализа минеральных образований. Тр. 4-го совещ. по эксперим. минер. и петрогр., т. 1. Изд. Акад. Наук СССР, 1951.
- Цветков А. И., Иванова В. П. и Феодотьев К. М. Материалы по термическому исследованию минералов. 1. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1949, вып. 120, петрогр. сер., № 35, 1—123.
- Шаргородский С. Д. Изучение термического разложения сульфатов металлов II группы периодической системы. Укр. хим. журн., 1950, 16, вып. 2, 310—319.
- Соссо С. Analisi termica differenziale di alcuni solfati. Periodico di mineralogia, 1952, anno 21, № 1, 103—141.
- Fink W. L., Van Horn K. K. a. Pazzour H. A. Thermal decomposition of alunite. Ind. Eng. Chem., 1931, 23, № 11, 1248.
- Gad M. Thermochemical changes in alunite and alunitic clays. Journ. Amer. Ceram. Soc., 1950, 33, № 6, 208—210.
- Knizek O. a. Fetter H. Properties of natural alunitic clays. Journ. Amer. Ceram. Soc., 1946, 29, № 1, 308—313.
- Kulp I. a. Adler H. Thermal study of jarosite. Amer. Journ. Sci., 1950, 248, № 7, 475.
- Mitscherlich A. Untersuchung des Alaunsteines, des Löwigites und der Thonerdehydrate. Journ. prakt. Chem., 1861, 83 (1), 455—491.
-

СВОДНАЯ ТАБЛИЦА РЕЗУЛЬТАТОВ НАГРЕВАНИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ СУЛЬФАТОВ

Минералы	Формула	Состав исследованного минерала	Светопреломление		Температуры реакций (°C)										
			максим.	миним.	эндотермические									экзотермические	
					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Барит	BaSO ₄	BaO—65,8, SO ₃ —34,19, сумма—99,99%	1,648	1,636	1150										
Целестин	SrSO ₄	SrO—56,26, SO ₃ —43,66, сумма—99,92%	1,631	1,622	1145										
Англезит искусственный	PbSO ₄	Химически чистый	1,894	1,877	875—887	995—970									
Ангидрит	CaSO ₄	Весьма чистый	1,614	1,570	1190—1200										
Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	CaO—32,84, SO ₃ —46,59, H ₂ O—21,16, сумма—100,59%	1,530	1,521	105—180	180—200	320	1180						320	
Масканыт искусственный	(NH ₄) ₂ SO ₄	Химически чистый	1,533	1,521	270—350	380—410	520—555								
Тенардит	Na ₂ SO ₄	Na ₂ O—43,7, SO ₃ —56,59, сумма—100,29%	1,481	1,466	230—270	890									
Мирабилит	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	Весьма чистый	1,398	1,394	30—40	100	230—241	884—910							
Глауберит	CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄	CaSO ₄ —49,49, Na ₂ SO ₄ —49,75, NaCl—0,14, CaCO ₃ —0,20, R ₂ O ₃ —0,26, сумма—99,84%	1,536	1,515	520—540	890—910									
Астраханит	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	Весьма чистый	1,487	1,483	110—150	200—300	610	670							
Полигалит	K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ · 2H ₂ O	» »	1,567	1,548	320—350	860—890								510	
Мелантерит искусственный	FeSO ₄ · 7H ₂ O	Химически чистый	1,486	1,471	60—90	90—130	260—320	425—500	650—750					550	
Пизанит	(Fe, Cu)SO ₄ · 7H ₂ O		1,487	1,472	50—80	105—180	300—330	640—730	770—790	800—830				440—500	
Сомольнокит	FeSO ₄ · H ₂ O	CuO—0,65, Fe ₂ O ₃ —0,39, нераств. остаток—0,13, FeO—40,92, SO ₃ —47,09, H ₂ O—10,91, сумма—100,09%	1,665	1,591	280—320	520	660—760							480—630	
Эпсомит	MgSO ₄ · 7H ₂ O	MgO—16,04, SO ₃ —32,60, H ₂ O—50,99, сумма—99,63%	1,461	1,433	50—70	85—110	110—115	145—160	190—210	260—280	315—350	1000—1010			
Биберит искусственный	CoSO ₄ · 7H ₂ O	Химически чистый	1,488	1,476	90—140	300—350	760—950								
Моренозит искусственный	NiSO ₄ · 7H ₂ O	» »	1,492	1,467	30—40	80—160	360—390	650—920							
Госларит искусственный	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	» »	1,481	1,454	25—35	40—60	80—100	100—145	210—240	270—300	740—770	820—890	920—950		
Сернокислый марганец искусственный	MnSO ₄ · 5H ₂ O	» »	1,514	1,495	40—55	85—100	260—300	900—910	980—1020						
Халькантит искусственный	CuSO ₄ · 5H ₂ O	» »	1,546	1,516	85—95	110—120	240—320	670—820	850—870						

Минералы	Формула	Состав исследованного минерала	Светопреломление		Температуры реакций (°C)											
			максим.	миним.	эндотермические									экзотермические		
					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	
Алунит (обр. № 1)	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Al ₂ O ₃ —37,33, K ₂ O—9,76, Na ₂ O—0,98, SO ₃ —37,93, H ₂ O—13,18, CaO—0,34, SiO ₂ —0,2, MgO—0,24, сумма—99,96%	1,593	1,573	490—550	770—820									750	
Алунит (обр. № 2)	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Fe ₂ O ₃ —1,29, SiO ₂ —1,81, Al ₂ O ₃ —36,41, MnO—0,02, CaO—0,13, MgO—0,08, K ₂ O—7,51, Na ₂ O—3,89, H ₂ O—10,31, SO ₃ —38,79, сумма—100,24%	1,5953	1,5831	500—550	770—810									740	
Алунит (обр. № 3)	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Al ₂ O ₃ —38,48, K ₂ O—10,25, H ₂ O—12,99, SO ₃ —38,40, сумма—100,12%	1,591	1,573	510—570	620—630	790—830								760	
Алунит искусственный (обр. № 4)	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Al ₂ O ₃ —37,10, K ₂ O—11,33, SO ₃ —38,56, H ₂ O—13,01, сумма—100,00%	1,591	1,576	525—550	810—840									790	
Лёвигит искусственный	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ · 1,5H ₂ O	K ₂ O—10,9, Al ₂ O ₃ —34,59, SO ₃ —36,19, H ₂ O—18,32, сумма—100,00%	1,575		240—285	490—540	790—825									
Натроалунит искусственный	NaAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Fe ₂ O ₃ —56,2, Na ₂ O—5,53, SO ₃ —28,59, H ₂ O—9,68, сумма—100,00%	1,565		485—530	760—790									740	
Ярозит искусственный	KFe ⁺⁺⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Fe ₂ O ₃ —47,9, K ₂ O—9,4, SO ₃ —31,9, H ₂ O—10,8, сумма—100,00%	1,818	1,715	380—450	680—760									500	600
Ярозит	KFe ⁺⁺⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Fe ₂ O ₃ —47,16, K ₂ O—7,29, Na ₂ O—0,5, SO ₃ —30,32, H ₂ O—10,89, PbO—3,39, SiO ₂ —0,58, BaO—0,08, сумма—100,21%	1,82	1,72	380—440	640—710									510	
Натроярозит искусственный	NaFe ⁺⁺⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Na ₂ O—5,53, Fe ₂ O ₃ —56,20, SO ₃ —28,59, H ₂ O—9,68, сумма—100,00%	1,830	1,752	380—430	690—750										
Натроярозит	NaFe ⁺⁺⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Fe ₂ O ₃ —49,01, Al ₂ O ₃ —0,33, K ₂ O—0,62, Na ₂ O—5,47, SO ₃ —32,77, H ₂ O—11,33, CaO—0,09, TiO ₂ —0,08, SiO ₂ —0,54, As ₂ O ₅ —0,08, MgO—0,31, сумма—100,63%			410—460	660—750										
Натроярозит	NaFe ⁺⁺⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	K ₂ O—3,47, Na ₂ O—3,91%	1,820	1,715	360—440	630—710									510	
Плюмбоярозит	PbFe ⁺⁺⁺ ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	PbO—17,22, Fe ₂ O ₃ —44,12, SO ₃ —28,29, H ₂ O—10,00, нераств. остаток—1,22, сумма—100,85%	1,873	1,783	370—460	620—720	850—870	980—1020							590	
Аргентоярозит искусственный	AgFe ⁺⁺⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Fe ₂ O ₃ —53,23, SO ₃ —27,18, Ag ₂ O—10,47, H ₂ O—9,12, сумма—100,00%	1,905	1,785	380—420	590—610	660—720	940—1000							550	
Аммониярозит искусственный	NH ₄ Fe ⁺⁺⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Fe ₂ O ₃ —49,93, SO ₃ —33,38, H ₂ O—11,27, сумма—94,58%	1,800	1,750	330—400	460—480	670—720								480—590	
Алюмо-калиевые квасцы (обезвоженные)	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	Химически чистые	1,456		730—810	1020—1040										
Алюмо-аммониевые квасцы (обезвоженные)	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	» »	1,459		430—530	550—600	720—920									
Фиброферрит	Fe(SO ₄)(OH) · 4,5H ₂ O	Fe ₂ O ₃ —30,17, FeO—0,35, SO ₃ —31,36, H ₂ O—37,91, нераств. остаток—0,13, сумма—99,92%	1,565	1,520	50	80—120	180—190	515—525	600—740							
Алюминит	Al ₂ (SO ₄)(OH) ₄ · 7H ₂ O	Al ₂ O ₃ —31,3, SO ₃ —23,68, H ₂ O—45,16, сумма—100,14%	1,470	1,459	100—155	180—210	850—890								840	
Алюноген	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 16H ₂ O	Al ₂ O ₃ —10,27, Fe ₂ O ₃ —2,46, FeO—0,2, CaO—0,44, MgO—0,22, SO ₃ —33,08, H ₂ O—52,39, нераств. остаток—0,15, сумма—99,21%	1,485	1,475	90—110	110—160	180—230	250—290	310—340	740—800						
Рёмерит	Fe ⁺⁺ Fe ⁺⁺⁺ (SO ₄) ₄ · 14H ₂ O	FeO—10,37, Fe ₂ O ₃ —17,82, SO ₃ —38,74, H ₂ O—29,57, нераств. остаток—3,17, сумма—99,67%	1,584	1,528	80—105	105—135	175—200	220	570	620—770					410—620	
Галотрихит	Fe ⁺⁺ Al ₂ (SO ₄) ₄ · 22H ₂ O	Al ₂ O ₃ —7,4, FeO—7,1, MgO—0,6, CaO—0,7, Na ₂ O—2,7, K ₂ O—0,9, H ₂ O—41,1, SO ₃ —39,5, сумма—100,00%	1,490	1,480	60—105	105—225	225—250	265—280	310—340	630—780	810—820					

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Академик <u>Д. С. Белянкин</u> . Предисловие	3
А. И. Цветков. Опыт оценки количественного минерального состава некоторых типов высокоглиноземистых пород термоаналитическим методом	5
Введение	5
1. Основные принципы и техника метода динамического взвешивания при нагревании	6
2. Обоснование возможности применения термического анализа для количественного определения фазового состава высокоглиноземистых пород	7
3. Необходимая аппаратура и условия производства анализов	12
4. Экспериментальные данные по термическому анализу искусственных смесей минералов	16
5. Экспериментальные данные по термическому анализу высокоглиноземистых пород в сопоставлении с результатами их химического исследования	20
Литература	29
А. И. Цветков и Е. П. Вальяшихина. Термоаналитические характеристики сульфатных минералов	30
Введение	30
1. Группа барита	32
2. Гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37
3. Сульфаты щелочных металлов	39
4. Двойные сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов	42
5. Минералы группы эпсомита и мелантерита	46
6. Минералы группы алувита—ярозита	65
7. Группа квасцов — $\text{RR}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	98
8. Сульфаты трехвалентных металлов Al и Fe и некоторые двойные сульфаты	99
Литература	108
Сводная таблица результатов нагревания минералов группы сульфатов между	110—111