

И. Г. ДРУЖИНИН

## О ПРЕВРАЩЕНИЯХ АСТРАХАНИТА

*(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 29 III 1939)*

Экспедиционные и исследовательские работы, проведенные за последнее десятилетие Институтом общей и неорганической химии Академии Наук СССР, позволили установить большое количество соляных озер с коренными отложениями минерала астраханита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , исчисляемого миллионами тонн. Недостаток сульфата натрия, как основного сырья для стекольной и химической промышленности, может быть частично удовлетворен за счет переработки астраханита по методу проф. В. И. Николаева на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и соли магния.

В целях более всесторонней характеристики и изучения свойств астраханита, а также выяснения условий, необходимых для ведения технологического процесса переработки астраханита, были предприняты настоящие исследования термическим методом. Кривые нагревания астраханита записывались по принятому в нашем институте методу с применением регистрирующего пирометра системы Н. С. Курнакова и дифференциальной термопары. Нагревание испытуемого вещества, загруженного в фарфоровый тигель, фиксировалось простой термопарой (Pt + PtRh). Разность температур, возникающих при экзо- и эндотермических процессах, связанных с химическими превращениями исследуемого вещества, регистрировалась дифференциальной термопарой (Pt + PtRh), погруженной в индифферентное вещество (MgO). Скорость и равномерность нагревания испытуемого вещества в каскадной печи регулировались с помощью потенциал-регулятора. Нами была применена скорость нагревания  $6^\circ$  в 1 минуту.



Фиг. 1.

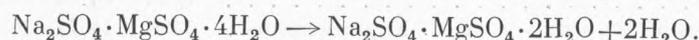
Исследуемый материал был хорошей кристаллической формы (фиг. 1). Кристаллы синтетического астраханита были прозрачны, а природного минерала окрашены в темные цвета благодаря присутствию посторонних примесей: ила, песка и т. д. По химическому составу препараты естественных минералов состояли на 97—98% из  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Кривые нагревания были получены для образцов синтетического и природных астраханитов—из озера Хаджамсайта (Средняя Азия), Басинских озер (Астраханской области) и Карабогазского залива. Результаты наблюдений сведены в таблице.

Кривые нагревания астраханита позволяют заключить, что эта соль в интервале температур от  $25$  до  $700^\circ$  имеет 4 эндотермических эффекта

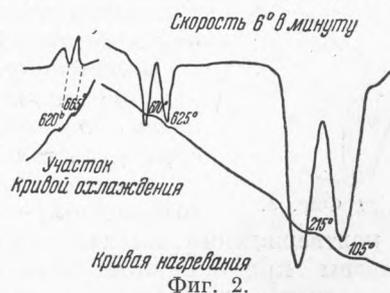
№ п/п.	Образцы	Температуры превращения				Темпе- ратура плавле- ния
		астра- ханита в левеит	левеита в безвод- ный астра- ханит	поли- морфное превра- щение безвод- ного астраха- нита	дополни- тельные эффекты, связан- ные с приме- сями	
1	Синтетический астраханит	105	215	625	—	670
2	Природный астраханит из оз. Хаджамсайта . . . . .	105	215	590	575	625*
3	Астраханит оз. Басинского	100	215	605	—	655
4	Астраханит зал. Карабогаза	100	215	590	180	620**

\* Примесь — кизерит.  
\*\* Примесь — гипс.

(фиг. 2). При температуре 105° астраханит претерпевает химическое превращение в левеит с выделением двух молекул воды по реакции:



Процесс превращения астраханита в левеит полностью заканчивается при 110°, а выше идет равномерный нагрев левеита. Второй эндотермический эффект наступает при 215°, связанный с потерей левеитом гидратной воды и переходом в безводную соль. Потеря воды идет в течение 12—15 минут с большим поглощением тепла. Обращает на себя внимание равномерное повышение кривой от 215°, которая, как следовало бы ожидать, должна регистрировать полиморфное превращение сульфата натрия в эндотермический процесс сульфата магния при 575—580°. Сульфат натрия по данным Н. С. Курнакова и С. З. Макарова (1) претерпевает полиморфное превращение при 240°. Отсутствие термических эффектов на этом участке кривой повидимому можно объяснить образованием химического соединения в эквимолекулярных количествах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ . Остановка при 625° указывает на полиморфное превращение химического соединения в эквимолекулярных количествах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ . Остановка при 625° указывает на полиморфное превращение химического соединения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ , а при 670° соответствует плавлению этой соли.



Кривая нагревания  
Фиг. 2.

Образование химического соединения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$  и его полиморфное превращение подтверждаются кривыми охлаждения, причем остановки несколько запаздывают. Кристаллизация идет при 665°, а полиморфное превращение при 620° (фиг. 2, участок кривой охлаждения).

Е. П. Сперанская (2), изучая систему  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{MgSO}_4$  методом плавкости, также констатирует образование химического соединения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ , называя его гамма-модификацией астраханита. Ею указывается, что безводный астраханит образуется ниже температуры эвтектики (678°) и претерпевает еще два полиморфных превращения—при 276—280° и 480—500°. При исследовании астраханита термическим методом мне удалось установить, что образование безводной соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$  идет одновременно

с процессом обезвоживания левеита при 215°. Полиморфные превращения безводного астраханита, найденные Сперанской при 280° и 500°, мною не обнаружены. Температуру 480—500° полиморфного превращения скорее можно было бы связать с частичным процессом разложения безводного астраханита и образованием вантгоффита.

Кривые нагревания образцов естественного астраханита из озера Хаджамсаят, Басинских озер, Карабогазского залива отмечают все характерные эндотермические остановки для астраханита с небольшим понижением температур, обусловленных наличием примесей других веществ. Кривая для астраханита из оз. Хаджамсаят имеет небольшой дополнительный эффект при 575°, отвечающий повидимому несвязанному серноокислому магнию, присутствующему как примесь в астраханите в количестве около 1%. Для карабогазского образца мы имеем дополнительную остановку при 180°, отвечающую потере воды гипсом.

На основании полученных экспериментальных данных при температурах 110—125° и 300—400° были приготовлены левеит и безводный астраханит. При определении химического состава левеита были найдены следующие весовые проценты составных частей:

	Mg	Na	SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
Левеит, полученный из синтетического астраханита, содержит . . . . .	8.16	15.44	64.35	12.09
Левеит из природного минерала оз. Хаджамсаята . . . . .	7.98	14.71	62.10	11.50

В своих классических работах Вант-Гофф<sup>(3)</sup> указывает, что Tschermak, Hauer<sup>(4)</sup> и др., устанавливая состав левеита, находили в нем химически связанной воды до 14.5% и соответственно приписывали ему химическую формулу  $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Полученные нами данные позволяют утверждать в отличие от Tschermak, Hauer, Haidinger<sup>(5)</sup> и др., что левеит содержит всего две молекулы воды и имеет химический состав  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В целях большей убедительности в однородности приготовленных образцов левеита и безводного астраханита и подтверждения высказанных выше предположений нами были проведены кристаллооптические изучения этих препаратов. Кристаллы исследуемых природных и синтетического астраханитов, выбранные для оптических исследований, были моноклинной сингонии, имели серую интерференцирующую окраску, по знаку положительные, одноосные. Найденные значения показателей очень близки:

Для синтетического астраханита . . . . .	$N_g = 1.486; N_m = 1.485; N_p = 1.481$
» природного астраханита из оз. Хаджамсаята . . . . .	$N_g = 1.488; N_m = 1.487; N_p = 1.482$
» природного астраханита оз. Басинского . . . . .	$N_g = 1.486; N_m = 1.485; N_p = 1.481$
» природного астраханита зал. Карабогаз . . . . .	$N_g = 1.486; N_m = 1.485; N_p = 1.482$

Интересно отметить, что кристаллы астраханитов, имеющиеся в нашем распоряжении, значительно разнятся по внешней форме от кристаллов, описываемых в литературе другими авторами. Изучаемые нами кристаллы астраханита имели ясно выраженный пластинчатый габитус, обусловленный сильным развитием грани *c* (001) и уменьшением грани *p* (111) (фиг. 3). Этот факт пластинчатости габитуса и развития грани *c* (001) у кристаллов астраханита также наблюдали при лабораторных исследованиях В. И. Николаев, Д. И. Кузнецов и Г. Б. Бокий<sup>(6)</sup>. Однородные кристаллы левеита под микроскопом имеют желтую интерференцирующую окраску. Показа-

тель преломления  $N_g = 1.491$ ;  $N_p = 1.473$ , близко совпадающие с данными, приводимыми Е. Ларсеном и Г. Берманом (7).

При оптическом исследовании безводного астраханита установлено, что его кристаллы обладают желтой интерференцирующей окраской и имеют показатели преломления, равные  $N_g = 1.650$ ,  $N_p = 1.450$ , отличные от вантгоффита и сульфатных солей натрия и магния.

Таким образом в результате проведенных исследований можно кратко резюмировать, что астраханит при нагревании претерпевает три превращения. Первое наступает при  $105^\circ$ , связанное с потерей двух молекул воды астраханитом и переходом его в левеит. Исследованием установлено, что левеит содержит не 2.5 молекулы воды, а всего 2, и его химический состав выражается формулой  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Второе превращение происходит при  $215^\circ$ . Оно обусловлено отщеплением гидратной воды у левеита и образованием безводного астраханита. И наконец третье идет при  $625^\circ$ , связанное с полиморфным превращением химического соединения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ . Для безводного астраханита определен показатель преломления  $N_g = 1.650$ ;  $N_p = 1.450$ . Температура  $670^\circ$  отвечает плавлению безводного астраханита.

Институт общей и неорганической химии  
Академии Наук СССР.

Поступило  
7 IV 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. С. Курнаков и С. З. Макаров, Извест. ИФХА, **10** (1929). <sup>2</sup> Е. П. Сперанская, Изв. АН СССР, хим. сер., **2**, 463 (1938). <sup>3</sup> J. H. Van t-Hoff, Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen insbesondere des Stassfurter Salzlagere (1912). <sup>4</sup> Haue r, Jahresbericht für Chem. und Physik, 875 (1856). <sup>5</sup> Haidinger, Jahresbericht f. Chem. u. Physik, 1219 (1847—48). <sup>6</sup> В. И. Николаев, Д. И. Кузнецов, Г. Б. Боккий, Изв. ИФХА, **7**, 159 (1935). <sup>7</sup> Е. Ларсен и Г. Берман, Определение прозрачных минералов под микроскопом (1937).