

МИНЕРАЛОГИЯ

А. И. ЦВЕТКОВ и Е. П. ВАЛЬЯШИХИНА

**О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ВОДНЫХ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА  
(ФИБРОФЕРРИТА  $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$   
И МЕЛАНТЕРИТА  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ПРИ НАГРЕВАНИИ**

(Представлено академиком С. И. Мироновым 17 IX 1953)

В. П. Иванова (1) на основании кривой нагревания фиброферрита и потери веса при изотермическом обезвоживании его представляет историю преобразований данного минерала при нагревании следующим образом: 1) при обезвоживании от 20 до 160° постепенно и непрерывно выделяются восемь молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а от 160 до 205° скачкообразно высвобождаются еще две молекулы конституционной  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2) эндотермическая реакция при 750° происходит за счет разложения обезвоженного минерала на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SO}_3$ .

Исследованный нами образец фиброферрита состоял на 94,43% из  $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ , остальное — главным образом избыточная (гигроскопическая) вода (3,2%). Дифференциальная кривая его и синхронная ей кривая изменения веса представлены на рис. 1. Приведенные кривые показывают, что суммарная потеря веса, равная 68,95%, распределяется в процессе регистрации кривой нагревания минерала следующим образом: в течение трехчленного эндотермического эффекта (50—270°) 34,41%; на реакцию, столбращенную эффектом 515—560°, приходится 3,41% и, наконец, 31,13% соответствуют эндотермическому прогибу при 600—740°.

Из этих данных следует, что до 270° выделяется гигроскопическая вода плюс еще девять молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , причем выделение последних происходит в два этапа. Остаток воды (3,41%), отвечающий последней молекуле воды (на наши 94,43% фиброферрита одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  составят 3,40%), выделяется лишь при 515—560°. Параллельно с этим процессом идет выделение одной молекулы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что визуально отмечается появлением яркой красной окраски. Количественно эта одна молекула  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  выделяется в осадок после обработки горячей водой прогретого до 560° образца. Потеря веса 31,13% при 600—740° и густые выделения паров  $\text{SO}_3$  при этом однозначно указывают на разложение  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SO}_3$ .

Итак, рассматриваемые термические превращения фиброферрита должны представляться следующим образом:

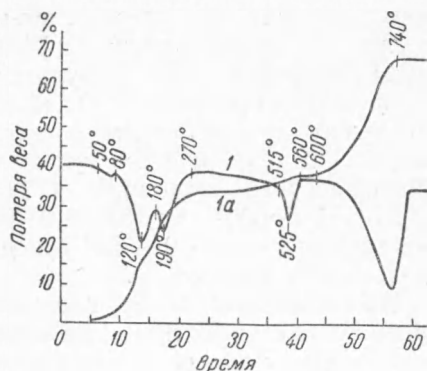


Рис. 1. Дифференциальная кривая нагревания (I) и синхронная ей кривая изменения веса при нагревании (Ia) фиброферрита

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

В отношении мелантерита наши расхождения с предыдущими исследованиями еще более существенны.

Л. Г. Берг и А. В. Николаев<sup>(2)</sup> считают, что при  $70-80^\circ$  (см. рис. 2) происходит инконгруентное плавление соли с образованием моногидрата.

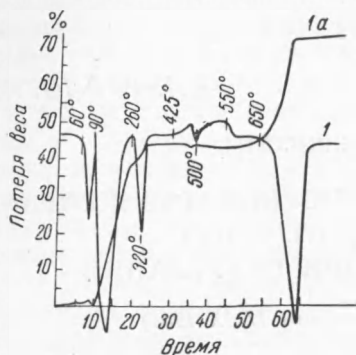


Рис. 2. Дифференциальная кривая нагревания (I) и синхронная ей кривая изменения веса (Ia) мелантерита

ление еще 2,7 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и, наконец, третий ( $260-320^\circ$ ) удаление последней наиболее прочно связанной воды\*. Одновременно с обезвоживанием идет окисление железа, вызывающее изменение окраски образца из светлой в красно-бурую. Эффект  $425-550^\circ$  рассматривается как результат взаимодействия двух процессов: 1) экзотермического, связанного с окислением остатков закисного железа, и 2) эндотермического, возможно, обусловленного реакцией  $4\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_3$ . Объяснение эффекта при  $650-750^\circ$  такое же, как и у предыдущих авторов.

По мнению Кокко<sup>(3)</sup>, полная дегидратация минерала наступает лишь при красном калении, а до того идет процесс прерывистого частичного выделения воды (большая эндотермика при  $100-185^\circ$  соответствует образованию моногидрата, а эндотермика  $260-320^\circ$  — результат неполной дегидратации последнего). Окисление закиси железа, по этому автору, наступает после разложения мелантерита ( $630-670^\circ$ ) и обуславливает появление на термограмме двух слабых эндотермических (!) эффектов при  $865$  и  $960^\circ$ .

Наши экспериментальные данные представляют собой многократно повторенную синхронную запись дифференциальной кривой нагревания и кривой изменения веса мелантерита в условиях нагревания минерала на воздухе (см. рис. 2 и табл. 1), кривые нагревания в атмосфере азота (см. рис. 3) и комбинированную запись кривых нагревания до  $350^\circ$  в атмосфере азота, а выше — на воздухе (см. рис.4).

Образующийся раствор выкипает при  $115-130^\circ$  (средний наибольший прогиб трехступенной эндотермики). Дальше начинается окисление, отражающееся на термограмме подъемом выше нулевой линии. От  $260$  до  $310^\circ$  теряется последняя молекула воды при непрерывном окислении. Эффект при  $425-550^\circ$ , возможно, отвечает превращению неокисленного  $\text{FeSO}_4$  в  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  по реакции  $6\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$ , а последний эндотермический эффект при  $650-750^\circ$  отвечает разложению сульфата трехвалентного железа на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SO}_3$ .

По В. П. Ивановой<sup>(1)</sup>, первый из трех низкотемпературных эндотермических эффектов ( $60-90^\circ$ ) обозначает потерю 2,3 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , второй ( $90-260^\circ$ ) выде-

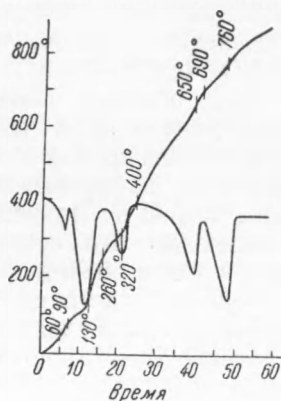


Рис. 3. Кривые нагревания мелантерита в атмосфере чистого азота

\* У В. П. Ивановой несколько отличные от наших температурные обозначения на термограмме мелантерита.

Из этих данных следует:

1. Первый тепловой эффект ( $90^\circ$ ), судя по ничтожной здесь потере веса, должно считать результатом превращения соли в моногидрат.

2. Непосредственное вслед за первым эффектом увеличение веса пробы, при одновременном изменении окраски образца на желто-бурую, указывает на окисление железа. Возможное истолкование возвратной ветви первого прогиба ( $90^\circ$ ) как экзотермического поднятия, вызванного окислением железа, опровергается рис. 3, обнаруживающим на термограмме те же эффекты, несмотря на исключение возможности окисления.

3. Существенные различия в потерях веса к концу второй эндотермики ( $260^\circ$ ) в отдельных опытах (38,31; 38,77; 38,03; 38,13%) необходимо связывать с различием размеров окисления, проходившего перед этим. Прибавив к этим потерям соответственные цифры видимого увеличения веса, мы, надо полагать, получим величины, близкие к количеству выделившейся к концу рассматриваемой реакции воды (39,51; 39,96; 38,85; 38,13%). Этот результат гораздо более соответствует шести молекулам  $H_2O$ , а не пяти, как получилось у В. П. Ивановой (теоретически 38,3 вместо 32,3%).

4. Потери веса при реакции  $260-320^\circ$  (5,28; 4,21; 5,32; 4,64%) довольно близко соответствуют одной молекуле воды, но несколько меньше (теоретически одна молекула  $H_2O$  составит 6,5%).

5. Эффект  $425-550^\circ$  есть результат двойственного процесса: а) окисления остаточной закиси железа (видимое увеличение веса и появление яркой красной окраски) и б) выделения остатков воды (видимая потеря веса).

6. Убыль в весе, относящаяся к последнему эндотермическому эффекту ( $650-750^\circ$ ), составляющая в отдельных опытах, соответственно, 28,83; 28,73; 28,80%, предельно близко совпадает с теоретическим содержанием

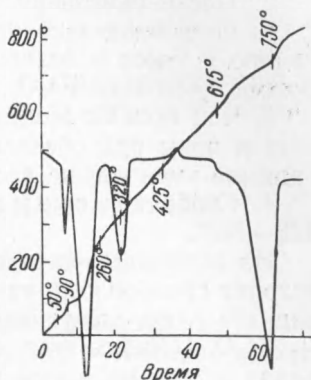


Рис. 4. Кривые нагревания мелантерита (до  $350^\circ$  нагревание в атмосфере азота, далее на воздухе)

Таблица 1

Изменения веса мелантерита в процессе записи кривой нагревания

Моменты процесса	Потеря веса в %			
	опыт 219	опыт 220	опыт 221	опыт 231
Конец первого эффекта ( $90^\circ$ ) . .	0,49	0,95	0,70	0,51
Непосредственное затем увеличение веса до . . . . .	+0,71	+0,24	+0,12	не отмеч.
Конец 2-го эффекта ( $260^\circ$ ) . . . .	38,31	38,77	38,03	38,13
Конец 3-го эффекта ( $320^\circ$ ) . . . .	43,59	42,98	43,35	42,77
Видимое увеличение веса ( $425-550^\circ$ ) . . . . .	43,59	42,98	43,35	42,77
	-42,45	-42,50	-42,35	-42,36
	1,14	0,48	1,00	0,41
Видимая потеря веса ( $500^\circ$ ) . . .	43,44	43,24	не отмеч.	42,65
	-43,20	-42,94		-42,36
	0,24	0,30		0,29
Эндотермика ( $650-750^\circ$ ) . . . .	71,28	71,23	71,15	не опр.
	-42,45	-42,50	-42,35	
	28,83	28,73	28,80	

SO<sub>3</sub> в мелантерите (28,8%) и, вне всякого сомнения, отвечает реакции разложения обезвоженного и окисленного продукта по схеме: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3SO<sub>3</sub>.

Возвращаясь к вопросу об окислении железа, проходящем всегда в две стадии, сопоставим относящиеся сюда фактические данные.

1. Количество поглощенного кислорода на первом этапе окисления (90°) не строго постоянно, а колеблется в заметных пределах.

2. После окисления на первом этапе сохраняется в составе твердой фазы приблизительно одна молекула H<sub>2</sub>O (несколько меньше) по отношению к массе исходного мелантерита, не происходит выделения в свободном состоянии Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не удаляется SO<sub>3</sub>.

3. Чем больше железа окислено на первой стадии, тем меньше выделяется воды при обезвоживании моногидрата (260—320°) и тем больше видимое уменьшение веса при эндотермике 500°.

4. Свободная окись железа появляется в образце лишь при реакции 425—550°.

Из всего этого следует, что при окислении на первом этапе (90°) происходит преобразование возникающего к этому времени моногидрата, по-видимому, по следующей схеме: 6FeSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O + 3O → 6Fe(SO<sub>4</sub>)(OH) + 3H<sub>2</sub>O. Процесс этот, однако, не доходит до конца вследствие образования защитных корок на FeSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O из Fe(SO<sub>4</sub>)(OH). Так как при означенной реакции удаляется половина воды, отвечающей моногидрату, а вторая ее половина включается в конституцию окисленного моногидрата и выделяется им лишь при 500° (см. о фиброферрите), то, в зависимости от масштаба прошедшего окисления, в дальнейшем при дегидратации (260—320°) получают в отдельных опытах колеблющиеся результаты отдачи воды и всегда меньшие, чем одна молекула, считая на мелантерит (6,5%). В итоге после этой дегидратации получается двухфазная смесь из FeSO<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH).

Начиная с 425°, постепенно ускоряясь, идет завершение окисления железа. Идет оно отнюдь не по схеме Л. Г. Берга и А. В. Николаева, т. е. не как 6FeSO<sub>4</sub> → 2Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3SO<sub>2</sub>, так как убыли веса не происходит, а по реакции 6FeSO<sub>4</sub> + 3O → 2Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (увеличение веса). На этот процесс при 500° накладывается реакция обезвоживания окисленного моногидрата: 6Fe(SO<sub>4</sub>)(OH) → 2Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Дальше при 650—750° идет реакция разложения образовавшегося Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Факт выделения воды при 500° доказывается рис. 4, на котором нет эндотермики при 500°, так как нагреванием в азоте предотвращено образование окисленного моногидрата. На рис. 3 двойной эффект разложения сульфата обусловлен диссоциацией сначала Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а, затем, после окисляющего действия выделяющегося SO<sub>3</sub>, — сульфата трехвалентного железа.

Поступило  
15 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Иванова, Зап. Мин. об-ва, ч. 74, в. 3, 179 (1945). <sup>2</sup> Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 865 (1940). <sup>3</sup> С. Соссо, Periodico di Mineralogia, 21, № 1, 103 (1952).