

Т. А. СТОЛЯРОВА, Н. И. БЕЗМЕН

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕНТЛАНДИТА $Fe_{4,5}Ni_{4,5}S_8$

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 19 VII 1972)

В последнее время интенсивно используются фазовые соотношения пентландита в системе Fe — Ni — S в связи с изучением генетических особенностей формирования никельсодержащих месторождений (¹⁻⁴). Термодинамика пентландита бедна термохимическими данными, из литературы известна величина теплоты образования только его кобальтового аналога (Co_3S_8) (⁵). Пентландит кристаллизуется в кубической сингонии Oh^5 — $Fm\ 3m$ и имеет теоретический состав M_9S_8 . Однако как природные, так и синтетические пентландиты обнаруживают значительные колебания в соотношении Fe/Ni (0,4 + 1,9) (³).

Пентландит $Fe_{4,5}Ni_{4,5}S_8$ синтезировали при $600 \pm 5^\circ$ в эвакуированных (10^{-5} мм рт. ст.) кварцевых ампулах. В качестве исходных компонентов использовали элементарное железо (карбонильное, о.с.ч.), никель (о.с.ч.), восстановленные в токе водорода при 600° , и серу (о.с.ч.).

Загруженные ампулы нагревали при 400° в течение 24 час., затем выдерживали при 600° в течение 2 недель, после чего ампулы вскрывали, препарат перетирали под ацетоном, снова загружали в кварцевую ампулу, откачивали и выдерживали в течение 3 недель при 600° .

В результате получался пентландит с незначительной примесью (до 5%) магнитного пирротина. Пирротин удаляли на магнитном сепараторе. За доказательство гомогенности принимали отсутствие на дифрактограмме пиков других соединений. Состав пентландита определяли по кривой d_{115} — состав (³). Параметр ячейки синтезированного пентландита $a = 10,112 \pm 0,001$ Å, что соответствует весовому отношению Fe/Ni = $0,95 \pm 0,01$.

Для определения теплоты образования $(FeNi)_9S_8$ использовали его реакцию с цинком, которая проходит до конца в течение 3—4 мин. при температуре 1000° . Измерения теплоты реакции проводили в калориметрической установке (⁶), позволяющей поддерживать высокую температуру реагирующей смеси в течение нескольких минут. Установка представляет собой вакуумноблочный калориметр, внутри которого помещается маленькая электрическая печь. Напряжение постоянного тока на концах нагревателя стабилизировано с точностью до 0,001 в, среднее значение силы тока компенсируется потенциометром, а отклонение от него фиксируется электрическим счетчиком амперчасов XII (без шунта), подключенным на вход инерционного усилителя.

Внутреннее пространство калориметрической бомбы заполняли аргоном, $P = 10$ кг/см². Время протекания реакции ~4 мин., джоулево тепло составляло ~10 000 кал., тепло химической реакции ~300 кал. Опыты проводили при температуре термостата $25,00 \pm 0,01^\circ$. В данной работе калорию принимали равной 4,184 дж.

Рентгенографический анализ продуктов калориметрических опытов показал присутствие в них Fe, Ni, ZnS (отношение сфалерита к вюрциту 3 : 2) и Zn, взятого в избытке.

Навеска препарата смешивалась с 2—3-кратным избытком (по отношению к количеству, отвечающему стехиометрическому уравнению) цинка, очищенного перегонкой в вакууме. Смесь помещали в кварцевую ампулу, последнюю откачивали до остаточного давления 10^{-4} мм рт. ст. и запаивали.

Энтальпия образования пентландита

№ оп.	Навеска Fe _{0,5} Ni _{0,5} S _{0,89} , г	Характеристика работы нагревателя				Темп охлажде- ний калорим. K, мин ⁻¹	Изменен. сопро- тив. термом. с погр. на тепло- обмен ΔR + δ, Ом	Колич. выдел. в опыте тепла Q, Дж *			- ΔH°, ккал/г-форм		
		t, сек.	V, в	I, а	$\int_0^n Idt,$ а-сели			общее	на нагре- вателе	в реак- ции	реакции	образо- вания	
1	0,9986	275,13	46,195	4,795	-2,10	0,00113	6,2890	61985	60845	1140	23,39	} 23,02 ± ±0,24	} 24,73 ± ±0,24
2	0,8875	283,63	46,197	4,795	-3,78	0,00113	6,4552	63648	62653	995	22,96		
3	0,8969	267,05	46,195	4,792	-2,10	0,00117	6,0883	60030	59018	1012	23,12		
4	1,2935	258,69	46,198	4,790	0	0,00116	5,9519	58685	57244	1441	22,84		
5	0,8700	267,26	46,190	4,790	-1,26	0,00114	6,0883	60030	59072	958	22,56		
6	0,8825	285,17	46,192	4,780	+0,84	0,00122	6,5039	64128	63135	883	22,13		
7	0,8967	266,98	46,194	4,810	0	0,00117	6,1187	60330	59320	1009	23,06		

* W = 9860 ± 5 Дж/ом.

Реакция проходила до конца во время первого нагревания, так как повторное нагревание дополнительного теплового эффекта не давало. Тепловое значение калориметра $W=9860 \pm 5$ Дж/ом, для теплот образования α -ZnS (вюртцита) и β -ZnS (сфалерита) принимали величины 46,04 и 49,23 ккал/г-форм. соответственно (7). Значения калориметрических определений приведены в табл. 1. Результаты обработаны согласно требованиям Второй Всесоюзной калориметрической конференции (8).

Вычисление 95% доверительного интервала величины теплоты реакции (FeNi)S_{0,89}:

$$\Delta \bar{H}_{\text{реакц}}^0 (\text{FeNi})\text{S}_{0,89} = -23,02 \text{ ккал/г-форм.}$$

$$S_{2/x} = \frac{1}{n(n-1)} \sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{0,4211}{42} = 0,01.$$

$$S_{\bar{x}} = 0,1; \quad t_{0,05}(7) = 2,37 (^\circ).$$

$$\Delta = t_{0,05}(7) \cdot S_{\bar{x}} \approx 0,24.$$

$$-\Delta H_{\text{реакц}}^0 (\text{FeNi})\text{S}_{0,89} = 23,02 \pm 0,24 \text{ ккал/г-форм.}$$

$$-\Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{FeNi})\text{S}_{6,89} = 24,73 \pm 0,24 \text{ ккал/г-форм.}$$

$$-\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{Fe}_{4,5}\text{Ni}_{1,5}\text{S}_8 = 222,6 \pm 2,1 \text{ ккал/г-форм.}$$

Авторы искренне благодарны заведующему лабораторией нестехиометрических соединений Ленинградского университета М. П. Морозовой и сотрудникам лаборатории за предоставление возможности проведения калориметрических измерений на высокотемпературном калориметре и помощь в работе.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
15 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Kullerud, *Canad. Mineral.*, v. 7, 353 (1963). ² A. J. Naldrett, J. R. Graig, G. Kullerud, *Econ. Geol.*, v. 22, 826 (1967). ³ R. W. Shewman, L. A. Clark, *Canad. J. Earth Sci.*, v. 7, 67 (1970). ⁴ M. Graterd, A. J. Naldrett, *J. Econ. Geol.*, v. 66, 886 (1971). ⁵ М. П. Морозова, М. М. Павлинова, *Вестн. Ленингр. ун-в., сер. физ. и хим.*, т. 16, 89 (1970). ⁶ М. С. Соболева, Я. В. Васильев, *Вестн. Ленингр. ун-в., сер. физ. и хим.*, т. 16, 153 (1962). ⁷ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties W. S. Department of Commerce Nat. Bur. Stand., 1968. ⁸ В. И. Соколов, В. И. Колесов, А. Ф. Воробьев, *ЖФХ*, т. 39, 5, 1298 (1965). ⁹ В. В. Налимов. *Применение математической статистики при анализе веществ*, М., 1960.