

На правах рукописи



Грищенко Роман Олегович

**Термодинамические свойства
кристаллических фаз,
образующихся при получении глинозема
методом Байера**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в лаборатории химической термодинамики на кафедре физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

Воронин Геннадий Федорович,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Черепанов Владимир Александрович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»

Гуськов Владимир Николаевич,
доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник ФГБУН «Институт общей и
неорганической химии имени
Н.С. Курнакова Российской академии
наук» (ИОНХ РАН)

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт экспериментальной
минералогии Российской академии наук»
(ИЭМ РАН)

Защита состоится «27» ноября 2014 года в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д 501.001.50 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте химического факультета: www.chem.msu.ru

Автореферат разослан «22» октября 2014 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 501.001.50,
кандидат химических наук



Матушкина Н.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Метод выделения глинозема из бокситов при обработке руды горячим концентрированным раствором щелочи разработан и запатентован австрийским инженером Байером в 1888 – 1892 гг. До настоящего времени метод Байера, несмотря на очевидные недостатки – высокую энергоемкость и сильное загрязнение окружающей среды, остается основным способом получения глинозема. Экономические показатели байеровского процесса могут быть улучшены, если эффективно использовать красный шлам – много-тоннажные отходы производства глинозема.

Основная сложность изучения процесса Байера и сопутствующих процессов переработки его отходов – разнообразие состава и свойств исходного сырья и, как следствие, разнообразие образующихся веществ, которые могут находиться как в состоянии устойчивого, так и метастабильного равновесия. Для таких систем альтернативой экспериментальному исследованию могут стать термодинамические расчеты, для проведения которых необходимо располагать термодинамическими моделями образующихся фаз в широком интервале изменения переменных, в том числе, и за пределами термодинамической устойчивости рассматриваемых соединений и растворов. Эти модели (зависимости энергии Гиббса образования от температуры, состава, и давления) строятся на основе экспериментальных данных или с помощью подходящих оценок значений термодинамических функций для веществ. Чем больше число компонентов содержится в системе, тем сложнее ее описать; поэтому при моделировании часто ориентируются на воспроизведение не всех имеющихся данных, а отдельных, относящихся к ключевым стадиям интересующего производства. Анализ патентов, опубликованных за последние 10 лет, позволяет сделать вывод, что в случае процесса Байера наиболее актуальными являются задачи оптимизации условий выделения гидроалюмосиликатов натрия (ГАСН) и декомпозиции алюминатного раствора.

Объектами исследования данной работы являлись фазы, кристаллизующиеся из байеровского раствора: гидроалюминат натрия $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, гидрокалюмит $\alpha\text{-}[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и два канкринита – синтетический бескальциевый канкринит состава $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$ и природный кальцийсодержащий канкринит $\text{Na}_{7.83}\text{Ca}_{0.36}[\text{Al}_{5.55}\text{Si}_{6.45}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_{0.6} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Сведения о термодинамических свойствах этих соединений необходимы как непосредственно для расчетов равновесий на соответствующих стадиях производства, так и для создания методов оценки других недостающих данных о свойствах интересующих веществ. Разработка таких методов – одно из направлений исследова-

ний, проводимых в лаборатории химической термодинамики МГУ имени М.В. Ломоносова.

Целью работы являлись синтез, идентификация и комплексное изучение в широком интервале температур термодинамических свойств кристаллических фаз, участвующих на различных стадиях процесса Байера.

В работе использовали следующие экспериментальные методы: рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасную спектроскопию (ИКС), рамановскую спектроскопию (РС), потенциометрию, растровую электронную микроскопию (РЭМ), термогравиметрический анализ (ТГА), в том числе с анализом ИК спектров газовой фазы (ТГА-ИК), синхронный термический анализ с масс-спектрометрией отходящих газов (СТА-МС), низкотемпературную адиабатическую калориметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), высокотемпературную калориметрию растворения в расплаве.

В ходе работы решали следующие **основные задачи**:

- получение однофазных кристаллических образцов, их анализ;
- измерение температурной зависимости теплоемкости соединений методами адиабатической или дифференциальной сканирующей калориметрии;
- экспериментальное определение термодинамических свойств синтетического канкринита методом высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве;
- расчет стандартных термодинамических функций – теплоемкости, абсолютной энтропии, энтальпии и энергии Гиббса образования – изученных соединений на основе полученных и опубликованных в литературе экспериментальных данных;
- разработка способа оценки стандартной энтропии при 298.15 К по результатам измерений теплоемкости в ограниченном интервале температур (от 80 и от 150, 170 К).

Научная новизна. В данной работе впервые:

- методом ДСК измерена теплоемкость кристаллических фаз – гидроалюмината натрия $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (в интервале 177 – 287 К) и гидрокалюмита $\alpha\text{-}[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (150 – 250 К);
- методом вакуумной низкотемпературной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость кристаллических соединений – бескальциевого канкринита состава $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$ (6 – 259 К) и кальциевого канкринита $\text{Na}_{7.83}\text{Ca}_{0.36}[\text{Al}_{5.55}\text{Si}_{6.45}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_{0.6} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (6 – 323 К);
- методом высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К синтетического канкринита состава $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$;

– для исследованных соединений на основании полученных экспериментальных результатов и литературных данных определены стандартные термодинамические свойства при 298.15 К (теплоемкость, абсолютная энтропия, энтальпия и энергия Гиббса образования из простых веществ). Температурные зависимости термодинамических функций представлены в аналитическом и табулированном виде.

При обработке результатов измерений теплоемкости использован новый метод аппроксимации данных с помощью комбинации функций Эйнштейна [1]. Показаны перспективы использования данного метода для оценки стандартной энтропии при 298.15 К по ограниченному температурному интервалу измерений теплоемкости.

На защиту выносятся следующие основные положения:

– результаты анализа фазового и химического состава гидроалюмината натрия $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, гидрокалюмита $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05}2\text{H}_2\text{O}$, бескальциевого канкринита $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$ и кальциевого канкринита $\text{Na}_{7.83}\text{Ca}_{0.36}[\text{Al}_{5.55}\text{Si}_{6.45}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_{0.6} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ с помощью методов РФА, ИКС, РС, потенциометрии, РЭМ, СТА-МС, ТГА и ТГА-ИК;

– результаты измерений теплоемкостей гидроалюмината натрия, гидрокалюмита, синтетического бескальциевого, природного кальциевого канкринитов и аналитическое описание зависимостей этих свойств от температуры функциями Эйнштейна;

– результаты экспериментального определения энтальпии образования при 298.15 К бескальциевого канкринита;

– способ оценки стандартной энтропии кристаллических фаз при 298.15 К по результатам измерений их теплоемкостей в ограниченном интервале температур с использованием функций Эйнштейна;

– таблицы стандартных термодинамических функций изученных веществ.

Практическая значимость работы. Полученные данные могут быть использованы для проведения термодинамических расчетов с участием исследованных фаз: при выборе условий выщелачивания бокситов и гидротермальной переработке красных шламов, при расчете равновесий с участием карбонатсодержащих кальциевых и бескальциевых канкринитов в ходе оптимизации условий извлечения натрия и алюминия из отходов производства глинозема, при расчетах равновесий в геохимии. Результаты работы могут быть использованы как справочные данные (Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Горный институт Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», политехнический институт Сибирского

Федерального Университета), а также при термодинамическом моделировании оксидных систем (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). Полученные автором термодинамические свойства гидроалюмосиликатов могут быть востребованы при физико-химическом моделировании геохимических процессов (Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет»), а также при разработке новых экологически чистых строительных материалов с комплексным использованием техногенного сырья (Московский государственный строительный университет, РУСАЛ, ФГУП «РОСДОРНИИ»).

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 13-03-00328 и договора о сотрудничестве с компанией РУСАЛ.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнены поиск и анализ научной литературы, экспериментальные исследования по синтезу и физико-химическому анализу (РФА, ИКС, потенциометрия, ДСК и ТГА) соединений, измерения теплоемкости методом ДСК, обработка и анализ результатов физико-химического анализа и калориметрических измерений, расчеты термодинамических свойств изученных соединений, представление результатов работы в виде публикаций и докладов на международных конференциях.

Измерения теплоемкости кальциевого и бескальциевого канкринитов методом адиабатической калориметрии выполнены совместно с к.х.н. Дружининой А.И. (лаборатория термохимии химического факультета МГУ); измерения методом высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве для бескальциевого канкринита проведены совместно с к.х.н. Огородовой Л.П. (геологический факультет МГУ).

Апробация работы и публикации. Результаты опубликованы в девяти печатных изданиях: в трех статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень журналов ВАК РФ, и в шести тезисах докладов на конференциях. Материалы диссертации представлены на международных конференциях: XVIII и XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (Самара, 2011; Москва, 2013), Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2012), Седьмой всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям «Менделеев» (Санкт-Петербург, 2013), Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии «ЕСЭМПГ» (Москва, 2013).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 38 рисунков и 28 таблиц. Список цитируемой литературы имеет 168 наименований. Работа включает в себя следующие разделы: Введение, Обзор литературы, Экспериментальную часть, Результаты эксперимента и их обсуждение, Основные результаты, Выводы, Список литературы и Приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Введение

Во введении обоснована актуальность изучения термодинамических свойств соединений, участвующих в процессе Байера, перечислены объекты исследования, сформулированы цель работы и конкретные задачи, которые необходимо было решить для достижения поставленной цели.

II. Обзор литературы

Глава «Обзор литературы» состоит из четырех частей, обобщающих информацию об основных стадиях процесса Байера, о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз, участвующих в этом процессе, методах обработки результатов калориметрических измерений, а также о способах оценки стандартной энтропии веществ.

В первой части описаны основные стадии процесса Байера – предварительное обескремнивание, выщелачивание, декомпозиция и обескремнивание обратного байеровского раствора – и рассмотрены химические аспекты производства. Использование фазовых диаграмм при выборе условий выщелачивания бокситов проиллюстрировано на примере системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Охарактеризованы минералы, входящие в состав бокситов; описаны состав и свойства красного шлама – основного отхода производства глинозема. Приведены известные в литературе термодинамические свойства фаз, входящих в состав красного шлама. В заключении первой части рукописи обоснован выбор объектов исследования данной работы.

Во второй части подробно рассмотрена имеющаяся в литературе информация о свойствах изучаемых веществ и равновесиях с их участием. Приведена фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, перечислены образующиеся в ней кристаллогидраты. Рассмотрена кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, его термическая устойчивость, способы получения и

имеющиеся данные о термодинамических свойствах. Приведена фазовая диаграмма системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Рассмотрены свойства соли Фриделя (гидрокалюмита): кристаллическая структура α - и β -модификаций и переход между ними, описаны известные в природе и полученные синтетически $(\text{OH}-\text{Cl}-\text{CO}_3)$ -твердые растворы гидрокалюмита, методы синтеза этого соединения и термодинамические свойства, представленные в литературе. Для канкринитов приведена кристаллическая структура, методики синтеза и опубликованные в литературе значения термодинамических функций.

В третьей части обзора литературы рассмотрены методы определения термодинамических свойств изучаемых веществ – калориметрия растворения в расплаве, дифференциальная сканирующая и адиабатическая калориметрия. Приведены термодинамические функции соединений, необходимые для обработки результатов термохимических измерений. Рассмотрены преимущества и недостатки различных способов аппроксимации и экстраполяции температурной зависимости теплоемкости: комбинации ортонормированных функций, эмпирические и полуэмпирические полиномы, линеаризация зависимости теплоемкости от температуры способом Крестова–Яцимирского, сумма функций Дебая и Эйнштейна, мультифрактальная модель теплоемкости.

В четвертой части дан краткий обзор существующих способов оценки стандартной энтропии: корреляционных (аналитических и сравнительных) и аддитивных, отмечены преимущества и недостатки этих методов.

В заключение обзора литературы приведены выводы, на основании которых сформулирован план экспериментальных исследований.

III. Экспериментальная часть

В третьей главе описаны синтез и методы анализа интересующих соединений.

Синтез изучаемых веществ. Для синтеза гидроалюмината натрия использовали NaOH («ч.д.а.») и алюминиевый порошок (ПА, «х.ч.»). Синтез проводили при 345 К в инертной атмосфере кристаллизацией из пересыщенного раствора, полученного при добавлении порошка алюминия к раствору NaOH . Полученный белый осадок декантировали, выдерживали в этаноле и сушили при комнатной температуре и остаточном давлении в системе около 10 Па.

Исходными веществами для синтеза гидроклюмита были алюминат кальция и водный раствор хлорида кальция. Препараты готовили из CaCO_3 («х.ч.»), Al_2O_3 («ос.ч.») и CaCl_2 («ч.д.а.»). Алюминат кальция $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ синтезировали отжигом спрессованных таблеток из CaCO_3 и Al_2O_3 (мольное соотношение 3:1) при 1470 – 1670 К в течение трех дней с периодическим перетирированием.

Полученное вещество порциями добавляли к водному раствору CaCl_2 , содержащему 25%-ый мольный избыток соли для предотвращения замещения хлорид-иона на гидроксид-ион. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании при 321 ± 1 К в течение трех дней в инертной атмосфере. Осадок промывали охлажденной водой и абсолютированным спиртом, после чего сушили в эксикаторе над CaCl_2 .

Бескальциевый карбонатный канкринит синтезировали в гидротермальных условиях из каолинита $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ («х.ч.»), NaOH («ч.д.а.») и Na_2CO_3 («х.ч.»). Каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ отжигали при 1770 К в течение 2 ч и вносили в раствор 8 М NaOH и 2 М Na_2CO_3 . Смесь выдерживали при температуре 473 ± 5 К и под давлением около 10 МПа в течение 48 ч в автоклаве с тефлоновой вставкой объемом 25 мл. Образец охлаждали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в течение суток при 350 К. Выход целевого продукта составлял около 0.15 г, поэтому для получения достаточного количества образца проводили несколько синтезов.

Природный канкринит Хибино-Ловозерского комплекса (Кольский полуостров, Россия) был предоставлен сотрудниками Геологического факультета МГУ. Для проведения экспериментов минерал разбивали на кусочки, под микроскопом отделяли примесные черные включения, а затем уже очищенную пробу перетирали в агатовой ступке.

Для анализа соединений использовали РФА, ИКС, РС, потенциометрию, РЭМ, ТГА, ТГА-ИК, и СТА-МС.

Термодинамические свойства кристаллических фаз рассчитывали по результатам измерений методами ДСК, низкотемпературной адиабатической калориметрии и высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Теплоемкость гидроалюмината натрия и гидрокальюмита измеряли на приборе NETZSCH DSC 204 F1, данные обрабатывали в программном пакете NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Измерения проводили согласно норме ASTM E 1269 в специальных алюминиевых тиглях ($V = 56 \text{ мм}^3$, $d = 6 \text{ мм}$) с проколотыми крышками, предназначенными для измерения теплоемкости. Температурный интервал измерений для гидроалюмината натрия составил 177–287 К, для гидрокальюмита 150–250 К. Масса образцов 5–20 мг. Синтетический сапфир (12.69 мг) служил стандартом для калибровки по тепловому потоку. Результаты четырех серий экспериментов обрабатывали как независимые измерения. Разброс экспериментальных точек по отношению к усредненной кривой для гидроалюмината натрия и гидрокальюмита не превышал 5% и 3%, соответственно. Нижний температурный интервал измерений теплоемкости определялся возможностями прибора, верхний – пределом устойчивости изучаемой фазы.

Низкотемпературная адиабатическая калориметрия. Зависимость теплоемкости от температуры для синтетического и природного канкринитов измеряли методом адиабатической калориметрии на автоматизированной установке, описанной в работе [2]. Температуру калориметрической ячейки регистрировали Fe-Rh термометром сопротивления ($R_0 \approx 50 \text{ Ом}$) с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ К}$. Градиент температур между контейнером и адиабатической оболочкой измеряли четырехспайной (Cu + 0.1 масс.% Fe) – хромель термопарой с точностью $\pm (1 - 3) \cdot 10^{-3} \text{ К}$ во всей области исследуемых температур. Калориметр был протестирован на образце меди («ос.ч.», 99.995 %); полученные данные согласуются с литературными значениями [3] в пределах 1.5% в интервале 8 – 15 К, от 0.5 до 1% в интервале 15 – 80 К и 0.2 – 0.3% при температуре выше 85 К.

Высокотемпературная калориметрия растворения в расплаве. Определение энтальпии образования синтетического натриевого канкринита проводили на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре типа Тиана-Кальве SETARAM. Таблетки массой 3 – 18 мг сбрасывали в расплав-растворитель $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ при 973 К и измеряли суммарную теплоту процесса нагревания и растворения ($H_{973}^\circ - H_{298.18}^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{973}^\circ$). Масса растворителя составляла 30 – 35 г, так что соотношение канкринит/расплав-растворитель соответствовало бесконечно разбавленному раствору, энтальпия смешения которого близка к нулю. Систему калибровали с помощью стандартного вещества (платина, точность 1.5%), необходимые термодинамические данные для которой брали из справочника [4].

Обработка результатов измерений теплоемкости. Результаты измерений теплоемкости при разных температурах, полученные методами адиабатической калориметрии или ДСК, аппроксимировали комбинацией функций теплоемкости Эйнштейна [1] по уравнению:

$$C_p(T) = 3R \sum_{i=1}^r \tilde{a}_i C_E(x) = 3R \sum_{i=1}^r \tilde{a}_i \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\tilde{\theta}_i}{T}, \quad (1)$$

где r – число слагаемых, \tilde{a}_i и $\tilde{\theta}_i$ – варьируемые параметры. Обработку данных проводили методом наименьших квадратов с использованием программного обеспечения, разработанного в лаборатории химической термодинамики МГУ. Стандартную энтропию и приращение энтальпии вещества вычисляли с помощью соотношений (2) и (3), соответственно:

$$S(T) = 3R \sum_{i=1}^r \tilde{a}_i S_E(x) = 3R \sum_{i=1}^r \tilde{a}_i \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right], \quad (2)$$

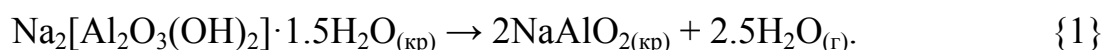
$$H(T) - H(0) = 3RT \sum_{i=1}^r \tilde{a}_i H_E(x) = 3RT \sum_{i=1}^r \tilde{a}_i \frac{x}{e^x - 1}, \quad x = \frac{\tilde{\theta}_i}{T}. \quad (3)$$

В записанных выше формулах коэффициенты \tilde{a}_i – безразмерные, $\tilde{\theta}_i$ имеет размерность температуры (К). Основным преимуществом использования комбинации функций Эйнштейна для аппроксимации результатов измерений теплоемкости является возможность их описания единым набором параметров во всем температурном интервале и получение самосогласованного набора значений функций $C_p(T)$, $S(T)$ и $H(T) - H(0)$.

IV. Результаты эксперимента и их обсуждение

Гидроалюминат натрия. Состав и структуру соединения подтверждали методами РФА, ИКС, РС, потенциометрии и ТГА. Из дифракционных данных были рассчитаны параметры элементарной ячейки гидроалюмината натрия (пространственная группа $R-42_1m$): $a = 10.5314(13)$ и $c = 5.3356(9)$ Å, $V = 591.8$ Å³ (FOM = 57.8¹), которые хорошо согласуются с литературными данными (PDF-2 44-430, PDF-2 48-289²). На ИК спектре синтезированного нами продукта наиболее интенсивная полоса поглощения AlO_4 820 см⁻¹; полосы, характерные для AlO_6 , на спектре отсутствуют, что согласуется с данными РФА об однофазности образца. По результатам потенциометрических измерений содержание натрия в соединении составляет 22.2 ± 0.5 масс.% (теоретическое значение 22.00 масс.%). На кривой ТГА (рис. 1) имеется один эффект потери массы при 468 ± 2 К (21.7 ± 0.3 масс.%), что соответствует общему теоретическому содержанию воды в формуле $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5H_2O$ (21.54%). Твердый продукт термолиза идентифицирован рентгенографически как алюминат натрия $NaAlO_2$ по карточке PDF-2 33-1200.

Профили ДСК и ТГА кривых (рис. 1) согласуются между собой. Относительно небольшая ширина пика на кривой ДСК позволяет сопоставить его площадь с энтальпией дегидратации гидроалюмината натрия по реакции



Среднее значение теплового эффекта из трех измерений составило 142 ± 4 кДж·моль⁻¹ (расчет на моль исходного вещества).

¹) Здесь и далее FOM (Figure-of-Merit) – критерий Смита-Снайдера, или критерий качества индирования порошковой рентгенограммы

²) Здесь и далее указаны номера карточек из базы данных PDF-2, разработанной ICDD (The International Centre for Diffraction Data)

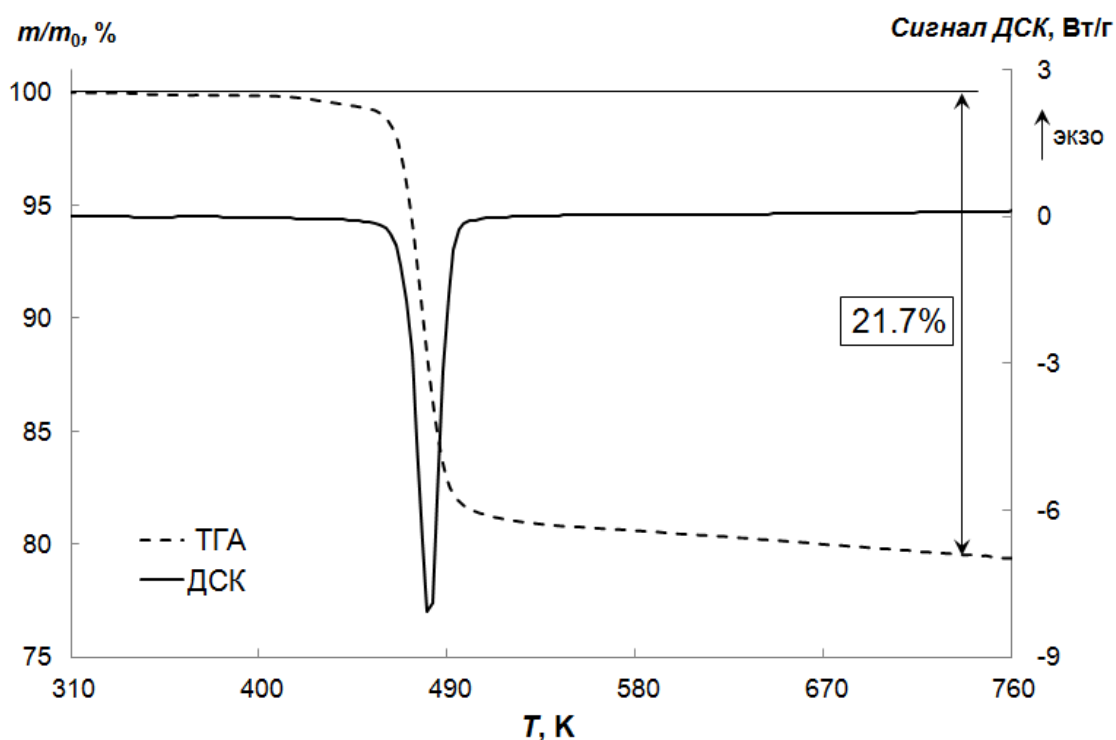


Рис. 1. Результаты термического анализа гидроалюмината натрия

Результаты измерений теплоемкости в интервале 177 – 287 К в пределах погрешности эксперимента описываются суммой двух функций Эйнштейна с параметрами: $\tilde{a}_1 = 9.74 \pm 0.14$, $\tilde{\theta}_1 = 417.5 \pm 2.8$ К, $\tilde{a}_2 = 15.44 \pm 0.13$, $\tilde{\theta}_2 = 2044 \pm 20$ К. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные температурные вклады в энтальпию и энтропию приведены в табл. 1. Величина теплоемкости гидроалюмината натрия, экстраполированная к 298.15 К, составляет 226.6 ± 9.5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Таблица 1. Сглаженные значения мольной теплоемкости, приращения энтальпии и энтропии гидроалюмината натрия в интервале 177 – 287 К

$T, \text{ K}$	$C_p^{\circ 1)}$	$S_T^{\circ} - S_{177}^{\circ}$	$H_T^{\circ} - H_{177}^{\circ}$	$T, \text{ K}$	C_p°	$S_T^{\circ} - S_{177}^{\circ}$	$H_T^{\circ} - H_{177}^{\circ}$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹	кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹	кДж·моль ⁻¹
177	156.4	0	0	237	193.0	52	10.4
187	163.8	9	1.6	247	199.3	60	12.4
197	170.6	18	3.2	257	204.5	68	14.4
207	176.9	26	4.9	267	209.7	76	16.4
217	182.9	35	6.7	277	214.9	84	18.5
227	188.5	43	8.5	287	220.1	92	20.7

¹⁾ Погрешность определения теплоемкости оценена в ± 9.5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹

Нижний предел измерений теплоемкости методом ДСК составил 177 К, для расчета стандартной энтропии необходимо экстраполировать зависимость $C_p(T)$ в область низких температур. В настоящей работе проверена возможность использования для этого параметров уравнения (1), полученных по ограниченными температурными интервалами измерений. Для проверки выбирали соединения, относящиеся к тому же классу, что и изучаемое, без фазовых превращений. С помощью уравнения (1) аппроксимировали результаты измерений в интервалах 6 – 298 К, 80 – 287 К и 177 – 287 К. Результаты расчета стандартной энтропии при 298.15 К, полученные с соответствующими наборами параметров по формуле (1), приведены в табл. 2. В скобках указаны относительные отклонения (в %) между значениями энтропии, рассчитанными по формуле (1) и рекомендованными в оригинальных работах. Из данных табл. 2 видно, что значения энтропии при 298.15 К, полученные по уравнению (1) при обработке измерений во всем интервале температур и приведенные в оригинальных работах, хорошо согласуются между собой. При уменьшении температурного интервала отклонение возрастает и во всех случаях имеет отрицательный знак. Если использовать параметры, рассчитанные при аппроксимации теплоемкости выше 80 и 177 К, то в среднем, значение стандартной энтропии оказывается занижено на 4 и 10%, соответственно. С учетом этого, для оценки энтропии при 298.15 К введены поправочные коэффициенты 1.04 и 1.1. Скорректированное значение абсолютной энтропии гидроалюмината натрия составило $S_{298.15}^{\circ} = 202 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Таблица 2. Значения абсолютной энтропии (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при 298.15 К, рассчитанные на основе разных температурных интервалов измерений

Формула соединения	$S_{298.15, \text{лит}}^{\circ}$	$S_{298.15}^{\circ}$		
		6 – 298 К	80 – 287 К	177 – 287 К
NaOH	64.4336	64.45 (0.0)	61.83 (-4.0%)	58.12 (-9.8%)
NaOH·H ₂ O	99.4746	99.40 (-0.1%)	94.13 (-5.4%)	87.35 (-12.2%)
Al(OH) ₃	68.44 (±0.2)	68.31 (-0.2%)	66.05 (-3.5%)	62.40 (-8.8%)
NaAlO ₂	70.7 (±1.2)	70.52 (-0.3%)	68.13 (-3.6%)	65.32 (-7.6%)

С помощью температурной зависимости теплоемкости исследуемого кристаллогидрата и энтальпии его дегидратации (реакция {1}), измеренных методом ДСК, а также справочных данных о термодинамических свойствах алюмината натрия и воды, оценено значение стандартной энтальпии образования гидроалюмината натрия $\Delta_f H_{298.15}^{\circ} = -3027 \pm 4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Стандартная энергия Гиб-

бса образования равна $\Delta_f G_{298.15}^\circ = -2740 \pm 16 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что несколько отличается от значения $-2890.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, рассчитанного в работе [5].

Гидрокалюмит (соль Фриделя). Результаты РФА и ИКС свидетельствуют, что, несмотря на инертную среду, избежать поглощения углекислого газа из воздуха не удалось – синтезированная фаза содержит карбонат. Для определения его количества в образце была использована термогравиметрия с синхронным анализом газовой фазы. Кривая ТГА синтезированного гидрокалюмита приведена на рис. 2; на ней имеется три хорошо разрешенных эффекта потери массы, что позволяет использовать их количественные характеристики для уточнения состава образца. Результаты СТА-МС (рис. 3) однозначно свидетельствуют, что первые два эффекта относятся к выделению воды ($m/z = 18$, H_2O^+ ; $m/z = 17$, OH^+), а последний эффект соответствует выделению CO_2 ($m/z = 44$, CO_2^+). На первой стадии происходит удаление молекул воды из межслоевого пространства гидрокалюмита. Второй широкий эффект вызван удалением воды из главных слоев с образованием рентгеноаморфного продукта. Суммарная потеря массы составила $31.06 \pm 0.20\%$ (теоретическое содержание воды в гидрокалюмите составляет 32.09%). По результатам гравиметрического анализа содержание хлора в образце соответствует индексу 0.90 ± 0.05 по сравнению с 1.00 для бескарбонатного гидрокалюмита.

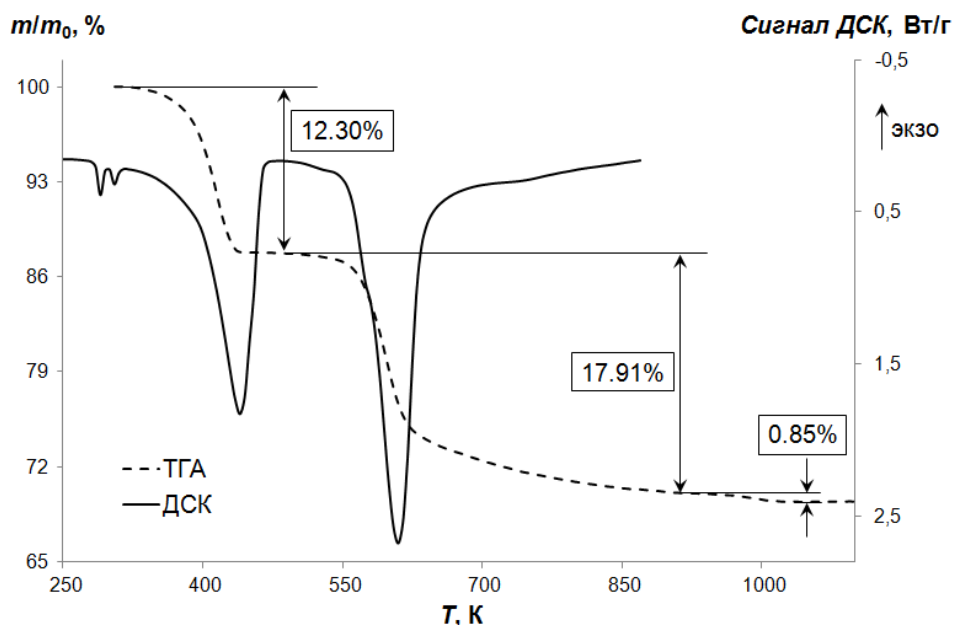


Рис. 2. Результаты термического анализа гидрокалюмита

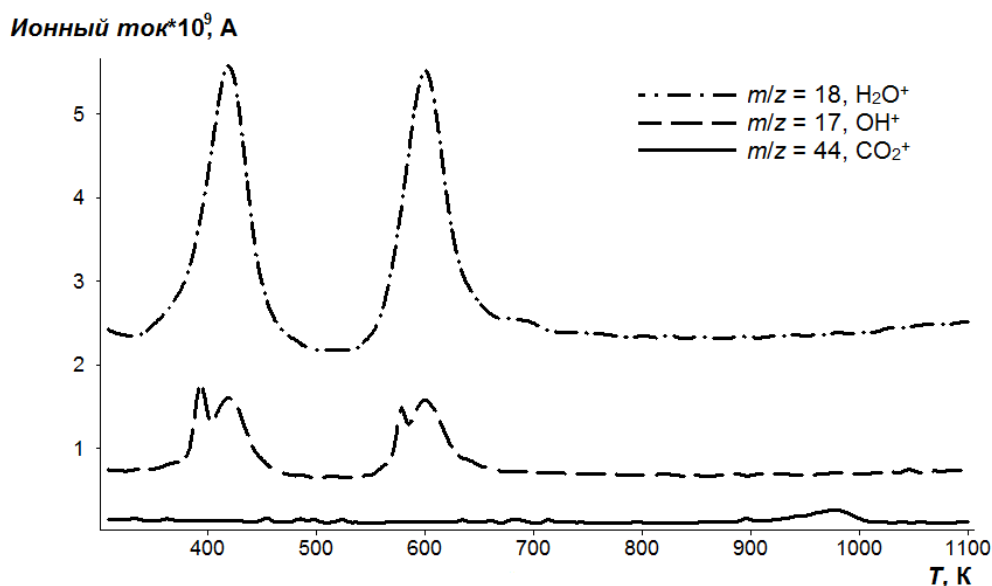


Рис. 3. Результаты СТА-МС гидрокалюмита

По совокупности результатов независимых методов анализа формулу соединения в виде $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 280.12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Значения теплоемкости гидрокалюмита, измеренные в интервале температур 150 – 250 К методом ДСК, аппроксимированы с помощью набора функций Эйнштейна. Для адекватного описания экспериментальных данных оказалось достаточно четырех параметров: $\tilde{a}_1 = 8.28 \pm 0.1$, $\tilde{\theta}_1 = 244.2 \pm 2 \text{ К}$, $\tilde{a}_2 = 10.84 \pm 0.2$, $\tilde{\theta}_2 = 874 \pm 15 \text{ К}$. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные вклады в энтальпию и энтропию приведены в табл. 3. Экстраполяция теплоемкости α - $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к 298.15 К дает значение $333.8 \pm 5.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Таблица 3. Сглаженные значения мольной теплоемкости, приращения энтропии и энтальпии α -модификации гидрокалюмита в интервале 150 – 250 К

$T, \text{ К}$	$C_p^{\circ 1)}$	$S_T^{\circ} - S_{150}^{\circ}$	$H_T^{\circ} - H_{150}^{\circ}$	$T, \text{ К}$	C_p°	$S_T^{\circ} - S_{150}^{\circ}$	$H_T^{\circ} - H_{150}^{\circ}$
	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$				$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		
150	193.9	0	0	210	260.5	75.6	13.7
170	216.7	25.7	4.11	230	279.9	101	19.1
190	239.3	51.0	8.66	250	295.9	125	24.8

¹⁾ Погрешность определения теплоемкости оценена в $\pm 5.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

Стандартная энтропия гидрокалюмита при 298.15 К оценена по ограниченному температурному интервалу ДСК-измерений по аналогии с расчетом

$S_{298.15}^{\circ}$ гидроалюмината натрия. В качестве «реперных» веществ использованы гидроксид кальция, гиббсит, алюминат кальция, а также кристаллогидрат $[\text{Mg}_{0.74}\text{Al}_{0.26}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.13} \cdot 0.39\text{H}_2\text{O}$. Как и в случае соединений, содержащих натрий и алюминий, получаются заниженные значения $S_{298.15}^{\circ}$; поправочные коэффициенты для оценки стандартной энтропии при 298.15 К по результатам аппроксимации данных от 80 и 177 К равны 1.04 и 1.1. Скорректированное значение стандартной энтропии гидрокалюмита $\alpha\text{-}[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К составило $340 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Из термодинамических свойств гидрокалюмита ранее экспериментально была исследована только энтальпия образования. При этом разница в значениях $\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$ для бескарбонатного гидрокалюмита $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученных разными авторами, превышает $30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; значение энтальпии образования для частично замещенного гидрокалюмита $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.975}(\text{OH})_{0.025} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет промежуточное значение. Поэтому в качестве оценки $\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$ исследуемого соединения было взято среднее значение энтальпии $-3816.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что с учетом полученного нами $S_{298.15}^{\circ}$ позволяет рассчитать стандартную энергию Гиббса образования гидрокалюмита $-3413 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Бескальциевый канкринит. Идентификацию соединения проводили с помощью методов РМСА, ТГА-ИК, ИК и РФА. Согласно результатам РСМА, содержание Na, Al и Si в образце составляет 13.4 ± 0.2 , 9.6 ± 0.2 и 9.8 ± 0.3 ат.%, соответственно. Также в исследуемом образце обнаружены следовые количества Ti, Fe, Mg и Ca. Кривая ТГА с синхронной ИК кривой выделения CO_2 представлена на рис. 4. На ней наблюдаются три хорошо разрешенных эффекта потери массы в интервалах 310 – 370, 370 – 970 и 970 – 1370 К, что позволяет использовать эти данные для определения брутто-состава образца. Первый эффект соответствует десорбции слабосвязанной воды на поверхности гранул. На второй стадии (широкий пик) происходит удаление цеолитной воды. Потеря массы на третьем этапе составила $4.0 \pm 0.2\%$; соответствующий высокотемпературный эффект на кривой ТГА вызван исключительно разложением карбоната, температурные максимумы ДТГА (1069, 1130 и 1178 К) совпадают с максимумами на кривой выделения CO_2 (1055, 1117 и 1158 К).

Экспериментальная дифрактограмма канкринита проиндицирована в гексагональной симметрии (пространственная группа $P6_3$): $a = 12.663(2) \text{ \AA}$, $c = 5.1738(9) \text{ \AA}$ (FOM = 57.3); других известных фаз, в пределах чувствительности РФА, не обнаружено.

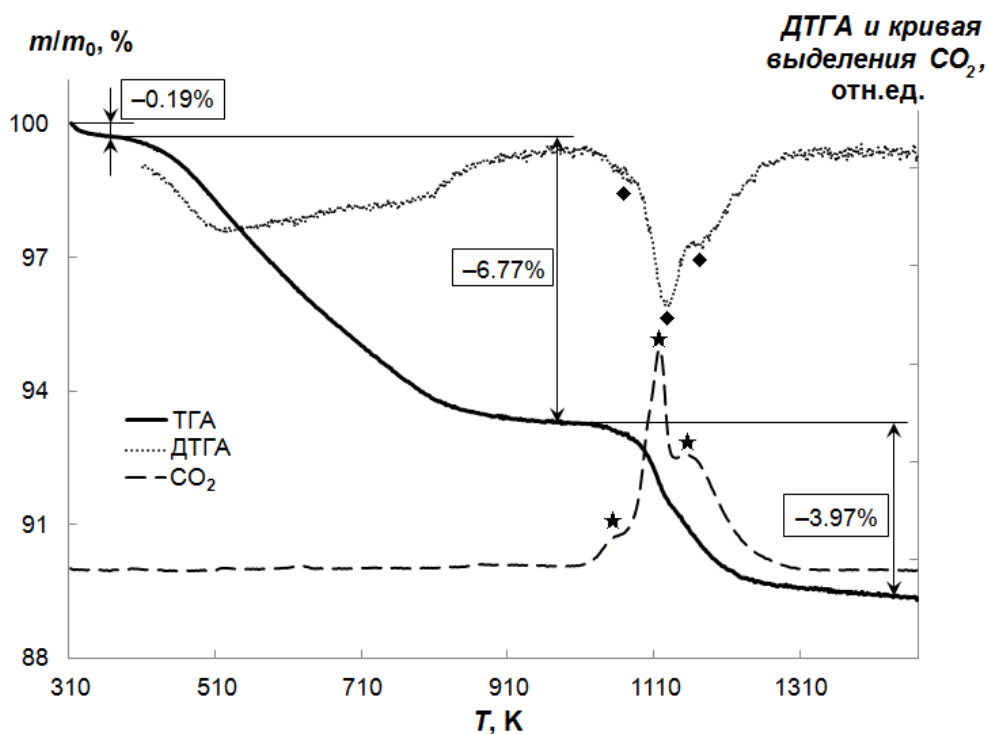
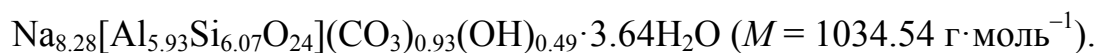


Рис. 4. Кривые ТГА и ДТГА и кривая интенсивности выделения CO_2 для бескальциевого канкринита (ромбиками обозначены максимумы пиков на кривой ДТГА, звездочками – на кривой выделения CO_2)

Учитывая результаты комплексных исследований состава бескальциевого канкринита и условия, налагаемые на соотношение элементов в канкринитах (электронейтральность, $\text{Al} + \text{Si} = 12$ и $\text{O} = 24$) формульную единицу изучаемого соединения записали в виде



Теплоемкость бескальциевого канкринита измеряли методом вакуумной адиабатической калориметрии в интервале температур 6 – 259 К. Результаты экспериментов во всем исследованном интервале температур представлены на рис. 5; отдельно вынесены данные вблизи абсолютного нуля.

Обращает на себя внимание несколько больший, чем обычно, разброс измеренных значений относительно сглаженной кривой $C_p^\circ(T)$ и слабая S-образная аномалия в интервале 6 – 20 К. Нехарактерный для адиабатической калориметрии «шумный» ход кривой объясняется небольшой массой навески. Вопрос о низкотемпературной аномалии в данный момент остается открытым, так как физических оснований для ее проявления нет, но и нет возможности проверить воспроизводимость эффекта на другом образце.

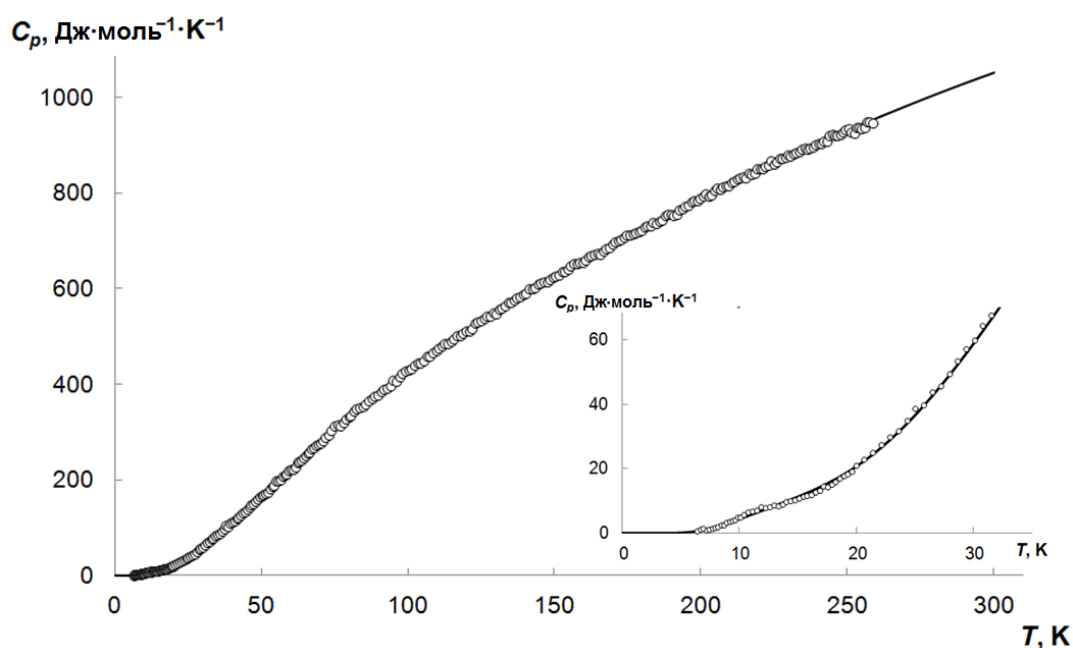


Рис. 5. Температурная зависимость мольной теплоемкости бескальциевого канкринита (круглые символы – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация по уравнению (1))

Для аппроксимации полученных экспериментальных данных оказалось достаточно четырех функций Эйнштейна (уравнение (1)). Значения параметров и их погрешностей приведены в табл. 4. Уменьшение числа слагаемых приводило к заметному ухудшению качества описания. При увеличении числа параметров статистические характеристики аппроксимации улучшались незначительно.

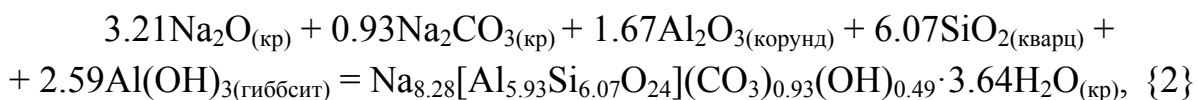
Таблица 4. Значения параметров уравнения (1) для температурной зависимости теплоемкости бескальциевого канкринита

i	\tilde{a}_i	$\tilde{\theta}_i, \text{K}$	i	\tilde{a}_i	$\tilde{\theta}_i, \text{K}$
1	0.9778 ± 0.0419	49.185 ± 0.620	3	20.96 ± 3.20	404.9 ± 41.5
2	12.36 ± 1.07	164.19 ± 4.90	4	30.3 ± 12.4	1095 ± 286

Стандартную энтальпию образования бескальциевого канкринита рассчитывали по результатам измерений тепловых эффектов растворения образца в свинцово-боратном расплаве при 973 К. Так как образец изменял свой состав при нагревании от комнатной температуры до температуры опыта, измерения проводили следующим образом. Измеряемый тепловой эффект ($H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{973}^\circ$) складывается из приращения энтальпии соединения при его нагревании от 298.15 до 973.15 К и теплового эффекта растворения вещества в свинцово-боратном расплаве при рабочей температуре калориметра. Он также включает в себя все тепловые эффекты, связанные с фазовыми превра-

щениями соединения в этом температурном интервале, и тепловые эффекты реакций с выделением H_2O и CO_2 .

Значение $(H_{973}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ} + \Delta_{sol}H_{973}^{\circ})$, полученное в настоящей работе для образца бескальциевого канкринита по результатам серии из десяти измерений, составило 1358 ± 20 кДж·моль⁻¹. При расчете энтальпии образования бескальциевого канкринита использовали литературные данные о стандартных энтальпиях образования веществ и тепловой эффект реакции:



$$\Delta_r H_{298.15}^{\circ} = \sum_i \nu_i (H_{973}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ} + \Delta_{sol}H_{973}^{\circ})_i - (H_{973}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ} + \Delta_{sol}H_{973}^{\circ})_{\text{беск.канкр.}}, \quad (4)$$

$$\Delta_f H_{298.15, \text{беск.канкр.}}^{\circ} = \Delta_f H_{298.15}^{\circ} + \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298.15, i}^{\circ}. \quad (5)$$

Индекс i обозначает оксид, гидроксид, и карбонат в реакции {2}, ν_i – соответствующий этому соединению стехиометрический коэффициент. Энтальпия реакции (4) равна -627 ± 49 кДж·моль⁻¹. Значения $(H_{973}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ} + \Delta_{sol}H_{973}^{\circ})$ для кварца и корунда рассчитаны с использованием справочных данных по приращению энтальпии $(H_{973}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ})$ [4] и энтальпии растворения $\Delta_{sol}H_{973}^{\circ}$ [7, 8], для остальных соединений – определены экспериментально в работах [9, 10]. Стандартная энтальпия образования бескальциевого канкринита при 298.15 К представлена в табл. 5.

Для расчета энтропии образования канкринита из простых веществ использовали результаты настоящей работы и данные [4]. Полученные значения стандартных термодинамических функций бескальциевого канкринита при 298.15 К перечислены в табл. 5. Для сравнения здесь же приведено значение энтальпии образования канкринита близкого состава, взятое из работы [10].

Таблица 5. Термодинамические функции бескальциевых карбонатсодержащих канкринитов при 298.15 К

Формула соединения	$C_{p,298.15}^{\circ}$	$S_{298.15}^{\circ}$	$\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$	$\Delta_f G_{298.15}^{\circ}$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		кДж·моль ⁻¹	
$Na_{7.771}[Al_{5.956}Si_{6.004}O_{24}](CO_3)_{0.881} \times 3.48H_2O$ [10]	–	–	-14524.07 ± 14.09	–
$Na_{8.28}[Al_{5.93}Si_{6.07}O_{24}](CO_3)_{0.93}(OH)_{0.49} \times 3.64H_2O$, данная работа	1047 ± 30	1057 ± 35	-14684 ± 50	-13690 ± 51

Кальциевый канкринит. По результатам РСМА содержание Na, Ca, Al и Si в синтезированном образце составляет 13.3 ± 0.7 , 0.6 ± 0.1 , 9.4 ± 0.5 и 10.9 ± 0.5 ат.%, соответственно. Так же, как и в случае бескальциевого канкринита, в исследуемом образце обнаружены следовые количества примесей: K, Fe и Sr, не включенных в конечную формульную единицу соединения. Кривая ТГА с синхронной ИК кривой выделения CO_2 для природного канкринита представлена на рис. 6.

Первые два эффекта потери массы соответствуют удалению адсорбированной и кристаллизационной воды из канкринита; высокотемпературные эффекты связаны с выделением CO_2 из продукта обезвоживания, о чем свидетельствует согласованный ход кривой ТГА и ИК кривой выделения CO_2 . На кривой выделения CO_2 имеются два острых пика, согласующихся с высокотемпературными эффектами потери массы. Эти аномалии можно также, как и в случае бескальциевого канкринита, объяснить неэквивалентным положением карбонат-ионов в структуре канкринита. Потеря воды составила 4.85%, потеря углекислого газа 5.16%; суммарная потеря массы – 10.01%.

Образец природного канкринита идентифицировали по рентгенографической карточке PDF-2 73-540 [11]. Дифрактограмма была проиндексирована в гексагональной симметрии (пространственная группа $P6_3$), параметры элементарной ячейки составили: $a = 12.595 \text{ \AA}$; $c = 5.1119 \text{ \AA}$ (FOM = 33.4).

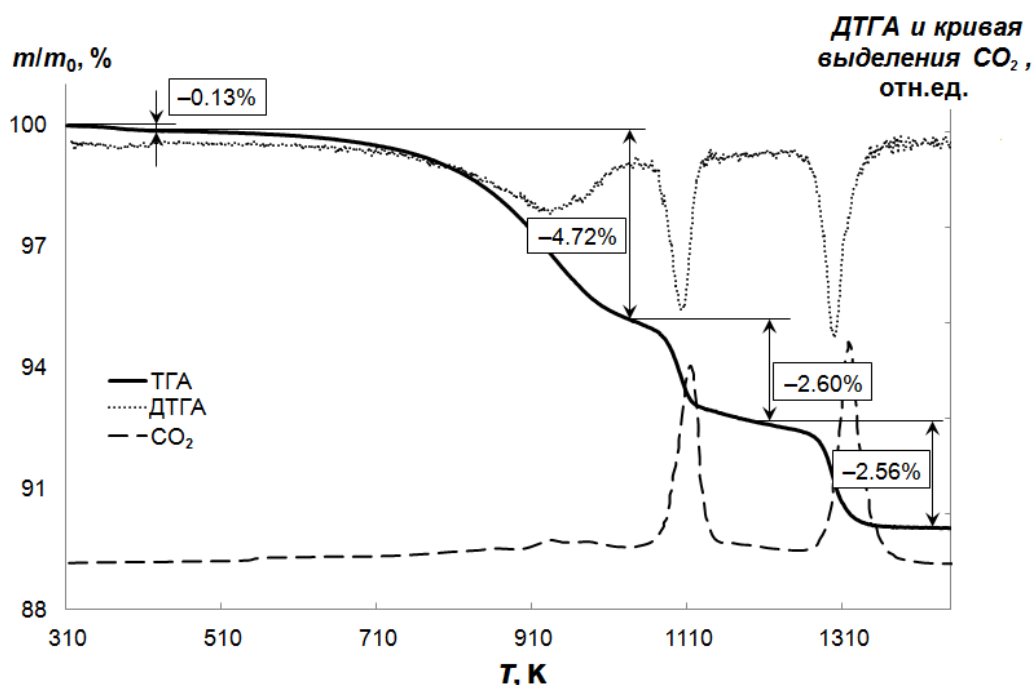


Рис. 6 Кривые ТГА и ДТГА и кривая интенсивности выделения CO_2 кальциевого канкринита

Определение формульной единицы природного канкринита проводили с учетом тех же условий, что и для синтетического бескальциевого канкринита (см. предыдущий раздел). По результатам комплексного исследования состава природного канкринита, сделано заключение о следующем составе фазы:



Теплоемкость природного канкринита измеряли методом адиабатической калориметрии в интервале 7 – 324 К. На рис. 7 приведены экспериментальные значения мольной теплоемкости в исследуемом интервале температур, а также участок кривой $C_p^\circ(T)$ вблизи абсолютного нуля. При измерении теплоемкости кальциевого канкринита аномалий на кривой $C_p^\circ(T)$ обнаружено не было (в области 56 – 64 К проявился дефект контейнера, значения теплоемкости в данном интервале при обработке данных не использовали).

Для аппроксимации полученной зависимости потребовалось пять функций Эйнштейна. Полученные значения параметров с их статистическими характеристиками приведены в табл. 6. Уменьшение числа параметров приводит к заметному ухудшению качества аппроксимации. При увеличении числа параметров статистические характеристики аппроксимации улучшались незначительно.

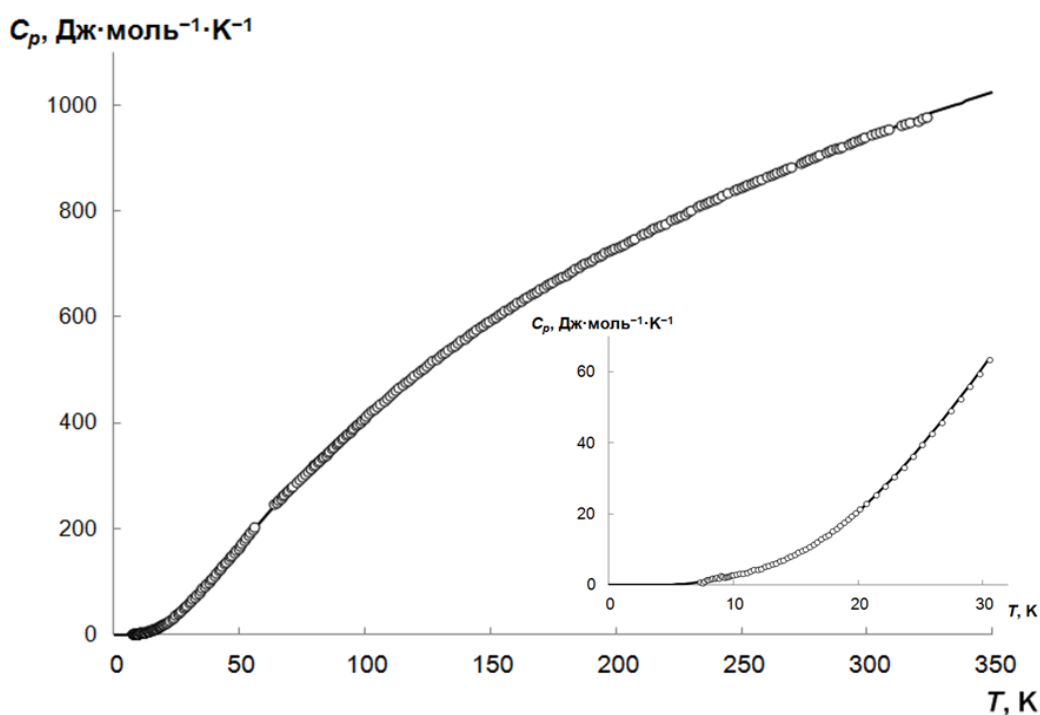
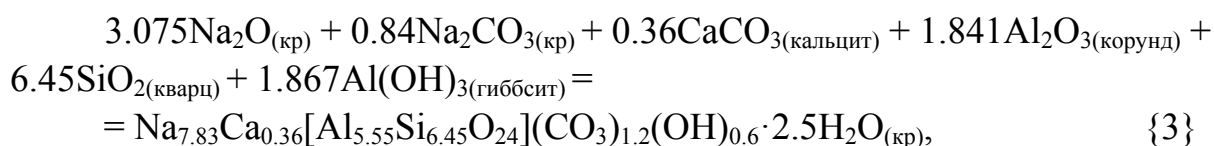


Рис. 7. Температурная зависимость мольной теплоемкости кальциевого канкринита (круглые символы – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация по уравнению (1))

Таблица 6. Значения параметров уравнения (1) для кальциевого канкринита

i	\tilde{a}_i	$\tilde{\theta}_i, \text{K}$	i	\tilde{a}_i	$\tilde{\theta}_i, \text{K}$
1	0.4429 ± 0.0290	43.954 ± 0.912	4	18.53 ± 3.73	587 ± 106
2	6.458 ± 0.734	122.78 ± 3.79	5	21.3 ± 13.3	1470 ± 630
3	14.24 ± 2.02	255.2 ± 21.8			

Для расчета энтальпии образования кальциевого канкринита литературные данные по энтальпии образования ($14490 \pm 16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [12]) были пересчитаны на другую формульную единицу канкринита. В работе Огородовой с соавт. [12] использованы аналогичные нашим образцы канкринита из Хибинско-Ловозерского комплекса, но соединению приписана другая формула. Так как в настоящей работе был проведен комплексный анализ состава образцов, есть основания считать, что рекомендуемая нами формула более корректно отражает истинный состав минерала. Расчеты проводили с использованием литературных данных и теплового эффекта реакции {3} по аналогии с бескальциевым канкринитом:



$$\Delta_r H_{298.15}^\circ = \sum_i \nu_i (H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{973}^\circ)_i - (H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{973}^\circ)_{\text{кальц. канкр.}}, \quad (6)$$

$$\Delta_f H_{298.15, \text{кальц. канкр.}}^\circ = \Delta_r H_{298.15}^\circ + \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298.15, i}^\circ \quad (7)$$

Измеренный тепловой эффект $(H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{973}^\circ)$ для канкринита составил $1366 \pm 43 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энтальпия реакции {3} составила $-666 \pm 43 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; стандартная энтальпия образования кальциевого канкринита при 298.15 К равна $\Delta_f H_{298.15}^\circ = -14697 \pm 44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

С использованием полученных значений теплоемкости, абсолютной энтропии при 298.15 К и справочных значений энтропии простых веществ [4] рассчитана стандартная энергия Гиббса образования природного канкринита. Термодинамические свойства кальциевого канкринита обобщены в табл. 7; для сравнения там же приведены данные по кальциевому канкриниту другого состава из работы [13]. Значения абсолютной энтропии и энтальпии образования этих веществ совпадают в пределах указанных погрешностей.

Таблица 7. Термодинамические функции кальциевых канкринитов

Формула соединения	$C_{p,298.15}^{\circ}$	$S_{298.15}^{\circ}$	$\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$	$\Delta_f G_{298.15}^{\circ}$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		кДж·моль ⁻¹	
$\text{Na}_6\text{Ca}_{1.5}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.5} \times (1.1 \pm 0.4)\text{H}_2\text{O}$ [13]	–	981 ± 118	-14722 ± 147	-13868 ¹⁾
$\text{Na}_{7.83}\text{Ca}_{0.36}[\text{Al}_{5.55}\text{Si}_{6.45}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_{0.6} \times 2.5\text{H}_2\text{O}$, данная работа	937 ± 27	999 ± 33	-14697 ± 44	-13738 ± 45

¹⁾ Значение рассчитано нами из энтальпии и энтропии образования канкринита данного состава (абсолютные энтропии взяты из [4]); в оригинальной работе [13] расчет не производили.

V. Основные результаты

1. Синтезированы кристаллические вещества $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$. Химический и фазовый составы синтезированных образцов и природного канкринита $\text{Na}_{7.83}\text{Ca}_{0.36}[\text{Al}_{5.55}\text{Si}_{6.45}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_{0.6} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ определены с помощью набора аналитических и физико-химических методов: РФА, ИКС, РС, потенциометрии, РЭМ, СТА-МС, ТГА и ТГА-ИК.

2. Методом ДСК измерена теплоемкость гидроалюмината натрия $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ при температурах 177 – 287 К и гидрокальюмита $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 150 – 250 К.

3. Методом вакуумной низкотемпературной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость кристаллических соединений – бескальциевого канкринита состава $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$ (6 – 259 К) и кальциевого канкринита $\text{Na}_{7.83}\text{Ca}_{0.36}[\text{Al}_{5.55}\text{Si}_{6.45}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_{0.6} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (7 – 324 К).

4. Методом высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К бескальциевого канкринита $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$.

5. Термодинамические свойства гидроалюмината, гидрокальюмита, синтетического и природного канкринитов представлены в виде таблиц и формул зависимостей от температуры.

VI. Выводы

1. В области низких температур на кривой зависимости теплоемкости от температуры бескальциевого канкринита $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$ присутствует слабо выраженная

аномалия, причина появления которой в настоящее время не известна, требуется дополнительное изучение.

2. Гидроалюминат натрия $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ при температурах 177 – 287 К и гидрокалюмит $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температурах 150 – 250 К не имеют фазовых превращений.

3. Аппроксимация результатов измерений теплоемкости в интервале от 80 до 300 К и от 170 до 300 К набором функций Эйнштейна с учетом соответствующих поправочных множителей позволяет с удовлетворительной точностью оценить стандартные энтропии кристаллических фаз при 298.15 К.

4. Полученные в работе новые термодинамические данные и методики их оценки могут быть использованы при выборе условий выщелачивания бокситов и гидротермальной переработке красных шламов, при расчетах равновесий в ходе оптимизации условий извлечения натрия и алюминия из отходов производства глинозема, при разработках новых методов оценки термодинамических свойств гидроалюмосиликатов.

VII. Список цитируемой литературы

1. Voronin G.F., Kutsenok I.B. Universal method for approximating the standard thermodynamic functions of solids // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 7. P. 2083–2094.

2. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623–637.

3. Stevens R., Boerio-Goates J. Heat capacity of copper on the ITS-90 temperature scale using adiabatic calorimetry // J. Chem. Thermodyn. 2004. V. 36. № 10. P. 857–863.

4. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. Washington: US Government Printing Office. 1995. 461 p.

5. Райзман В.Л., Власенко Ю.К., Сажин В.С., Певзнер И.З. Термодинамический анализ взаимодействий в высокощелочной части системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // Цв. Мет. 1982. № 8. С. 36–38.

6. Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. Thermochemical study of natural pollucite // Thermochim. Acta. 2003. V. 403. № 2. P. 251–256.

7. Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. Термохимическое исследование системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811–1825.

8. Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite // *Am. Mineral.* 2001. V. 86. № 4. P. 448–455.
9. Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина Э.М., Спиридонов М. Ф. Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита // *Журн. физ. хим.* 2011. Т. 86. № 9. С. 1609–1611.
10. Liu Q.Y., Navrotsky A., Jove-Colon C.F., Bonhomme F. Energetics of cancrinite: effect of salt inclusion // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. V. 98. № 1–3. P. 227–233.
11. Grundy H.D., Hassan I. The crystal structure of a carbonate-rich cancrinite // *Can. Mineral.* 1982. V. 20. № 2. P. 239–251.
12. Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Олысыч Л.В., Пеков И.В. Канкринит и канкрисилит Хибино-Ловозерского щелочного комплекса: термодимическое и термическое исследования // *Геохимия.* 2009. № 3. С. 275–282.
13. Sirbescu M., Jenkins D.M. Experiments on the stability of cancrinite in the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ // *Am. Mineral.* 1999. V. 84. P. 1850–1860.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Грищенко Р.О., Емелина А.Л. Синтез и термодимические характеристики $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. физ. хим.* 2013. Т. 87. № 1. С. 3–8.
2. Grishchenko R.O., Emelina A.L., Makarov P.Y. Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel’s salt // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 570. P. 74–79.
3. Kurdakova S.V., Grishchenko R.O., Druzhinina A.I., Ogorodova L.P. Thermodynamic properties of synthetic calcium-free carbonate cancrinite // *Phys. Chem. Miner.* 2014. V. 41. № 1. P. 75–83.
4. Grishchenko R.O., Emelina A.L. Heat capacity and thermal behavior of monosodium aluminate hydrate // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Samara, 2011. V. 2. P. 123–124.
5. Грищенко Р.О., Орлов Н.К. Термодинамическое исследование в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // Молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012». Секция: химия. Москва, 2012. С. 480.
6. Grishchenko R.O., Emelina A.L., Makarov P.Y. Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel’s salt // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Moscow, 2013. P. 103.

7. Kurdakova S.V., Grishchenko R.O., Druzhinina A.I. Thermodynamic properties of synthetic carbonate cancrinite // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Moscow, 2013. P. 119.

8. Курдакова С.В., Грищенко Р.О. Термодинамические свойства природного карбонатсодержащего канкринита // Седьмая всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов международным участием по химии и нанотехнологиям «Менделеев-2013». Секция: физическая химия. Санкт-Петербург, 2013. С. 67.

9. Курдакова С.В., Огородова Л.П., Грищенко Р.О. Определение энтальпии образования синтетического канкринита методом расплавной калориметрии растворения // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии «ЕСЭМПГ-2013». Москва, 2013. С. 56.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы искренне благодарит за помощь в проведении экспериментальных исследований и обсуждении полученных результатов д.г.-м.н. Котельникова А.Р. (Институт экспериментальной минералогии РАН, геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова), д.х.н. Успенскую И.А., к.х.н. Емелину А.Л., к.х.н. Дружинину А.И., к.х.н. Дунаева А.В. (химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова), к.х.н. Огородову Л.П. (геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова), асп. Курдакову С.В. (факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова).