

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Грищенко Роман Олегович

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

02.00.04 – физическая химия

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Воронин Г.Ф.

МОСКВА – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	5
1. ВВЕДЕНИЕ	8
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
2.1. Производство глинозема по методу Байера	13
2.1.1. Общие сведения	13
2.1.1.1. Стадия предварительного обескремнивания	13
2.1.1.2. Стадия выщелачивания	14
2.1.1.3. Стадия декомпозиции	15
2.1.1.4. Стадия обескремнивания обратного байеровского раствора	15
2.1.2. Химические аспекты процесса Байера	16
2.1.2.1. Выщелачивание Al_2O_3	16
2.1.2.2. Красные шламы	17
2.1.3. Обоснование выбора объектов исследования	22
2.2. Равновесия и термодинамические свойства твердых фаз, участвующих в процессе Байера	23
2.2.1. Система оксид натрия – оксид алюминия – вода	23
2.2.1.1. Диаграмма состояния системы оксид натрия – оксид алюминия – вода	23
2.2.1.2. Гидроалюминат натрия	24
2.2.2. Система оксид кальция – оксид алюминия – хлорид кальция – вода	27
2.2.2.1. Диаграмма состояния системы оксид кальция – оксид алюминия – хлорид кальция – вода	27
2.2.2.2. Гидрокаломит (соль Фриделя)	27
2.2.3. Системы оксид натрия – оксид алюминия – оксид кремния – оксид углерода – вода и оксид натрия – оксид кальция – оксид алюминия – оксид кремния – оксид углерода – вода	30
2.2.3.1. Гидроалюмосиликаты натрия и кальция	30
2.2.3.2. Бескальциевый и кальциевый канкриниты	31
2.3. Методы обработки результатов калориметрических измерений	33
2.3.1. Обработка данных калориметрии растворения в расплаве	34
2.3.2. Способы обработки результатов измерений теплоемкости	36
2.3.2.1. Аппроксимация функции теплоемкости от температуры комбинацией ортонормированных функций	38

2.3.2.2. Аппроксимация функции теплоемкости от температуры эмпирическими и полуэмпирическими полиномами	40
2.3.2.3. Линеаризация функции теплоемкости от температуры	41
2.3.2.4. Аппроксимация функции теплоемкости от температуры суммой функций Эйнштейна и Дебая	42
2.3.2.5. Мультифрактальная модель теплоемкости.....	44
2.4. Краткий обзор методов оценки абсолютной энтропии.....	46
2.5. Выводы по результатам обзора литературных данных	49
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	51
3.1. Получение соединений.....	51
3.1.1. Гидроалюминат натрия	51
3.1.2. Гидрокалюмит	51
3.1.3. Бескальциевый канкринит.....	52
3.1.4. Кальциевый канкринит.....	52
3.2. Методы анализа соединений	53
3.2.1. Рентгенофазовый анализ	53
3.2.2. Инфракрасная спектроскопия.....	53
3.2.3. Потенциометрия.....	54
3.2.4. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ...54	
3.2.5. Гравиметрия.....	54
3.2.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	54
3.2.7. Термогравиметрический анализ	55
3.2.8. Синхронный термический анализ с масс-спектрометрией отходящих газов55	
3.2.9. Термогравиметрический анализ с инфракрасной спектроскопией отходящих газов.....	55
3.3. Методы измерения термодинамических свойств кристаллических фаз.....	56
3.3.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия	56
3.3.2. Низкотемпературная адиабатическая калориметрия.	57
3.3.3. Высокотемпературная калориметрия растворения в расплаве	58
3.4. Обработка результатов эксперимента	59
3.4.1. Использование комбинаций функций Эйнштейна для аппроксимации зависимости теплоемкости от температуры.....	59
3.4.2. Расчет погрешностей измерений и параметров аппроксимирующих зависимостей	59

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	61
4.1. Гидроалюминат натрия	61
4.1.1. Идентификация соединения.....	61
4.1.2. Термодинамические свойства гидроалюмината натрия	64
4.2. Гидрокальюмит.....	68
4.2.1. Идентификация соединения.....	68
4.2.2. Термодинамические свойства гидрокальюмита	73
4.3. Бескальциевый канкринит	77
4.3.1. Идентификация соединения.....	77
4.3.2. Термодинамические свойства бескальциевого канкринита	82
4.3.2.1. Теплоемкость и абсолютная энтропия	82
4.3.2.1. Энтальпия и энергия Гиббса образования бескальциевого канкринита.....	87
4.4. Кальциевый канкринит	89
4.4.1. Идентификация соединения.....	89
4.4.2. Термодинамические свойства кальцийсодержащего канкринита	92
4.5. Выводы по результатам экспериментальных исследований.....	97
5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.....	98
6. ВЫВОДЫ	99
7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	100
8. ПРИЛОЖЕНИЕ	113

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Латинские:

a, b, c – параметры элементарной ячейки в кристалле

$C_E(\theta_E/T)$ – функция теплоемкости Эйнштейна

$C_D(\theta_D/T)$ – функция теплоемкости Дебая

C_p – изобарная теплоемкость

C_V – изохорная теплоемкость

$\Delta_f G$ – энергия Гиббса образования соединения из простых веществ в стандартном состоянии при $p = 1$ атм

h – постоянная Планка

H – энтальпия

$\Delta_{\text{deh}} H$ – энтальпия дегидратации

$\Delta_f H$ – энтальпия образования соединения из простых веществ в стандартном состоянии при $p = 1$ атм

$\Delta_{\text{sol}} H$ – энтальпия растворения

$\Delta_{\text{vap}} H$ – энтальпия испарения

k_B – постоянная Больцмана

m – масса

M – молярная масса

N_A – число Авогадро

p – давление

Q – количество теплоты

R – универсальная газовая постоянная

S – абсолютная энтропия

T – абсолютная температура

T_m – температура плавления

U – внутренняя энергия

V – объем

z – заряд иона

Греческие:

α – изобарный коэффициент термического расширения

α_k – каустический модуль (мольное или массовое отношение оксида натрия к глинозему в байеровском растворе)

β – изотермический коэффициент объемного сжатия

μ_{Si} – кремневый модуль (массовое отношение глинозема к кремнезему в бокситах или в байеровском растворе)

ν – частота

ν_i – стехиометрический коэффициент i -ого исходного вещества или продукта химической реакции

θ_E – характеристическая температура Эйнштейна

θ_D – характеристическая температура Дебая

Единицы измерения:

ат.% – атомные проценты

масс.% – массовые проценты

моль.% – мольные проценты

Сокращения:

FOM (Figure-of-Merit) – критерий Смита-Снайдера (критерий качества индцирования порошковой рентгенограммы)

PDF (Powder Diffraction File) – файл в базе данных порошковой дифракции ICDD PDF-2 (The International Centre for Diffraction Data), содержащий набор межплоскостных расстояний в кристалле

АК – адиабатическая калориметрия

ГАСН – гидроалюмосиликат натрия

ГАСК – гидроалюмосиликат кальция

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИКС – инфракрасная спектроскопия

КР – калориметрия растворения

КЧ – координационное число

РС – рамановская спектроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СТА-МС – синхронный термический анализ с масс-спектрометрией отходящих газов

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГА-ИК – термогравиметрический анализ с инфракрасной спектроскопией отходящих газов

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод выделения глинозема из бокситов при обработке руды горячим концентрированным раствором щелочи был разработан и запатентован австрийским инженером Байером в 1888 – 92 гг. [1, 2]. Предложенное им решение привело к резкому падению цен на алюминий, сделало его широкодоступным металлом и вывело из разряда драгоценных. Новую технологию стали именовать по имени ее первооткрывателя процессом Байера.

За более чем столетнюю историю технология процесса была детально разработана и усовершенствована [3 – 7]. Несмотря на это основные недостатки процесса Байера, энергоемкость и загрязнение окружающей среды побочными продуктами, сохранились. Большая часть поступающей в реакторы энергии тратится не на фазовые или химические превращения веществ в целевой продукт, а рассеивается в окружающую среду в виде тепла и теряется вместе с отходами. Данная ситуация очень не типична для истории развития металлургических процессов, можно даже сказать, уникальна [7]. Экономические и эксергетические показатели байеровского процесса могут быть улучшены, если удастся найти массовое применение красному шламу – многотоннажным отходам производства глинозема. Однако красный шлам представляет собой смесь десятков многокомпонентных химических соединений и растворов, так что в настоящее время задача выделения содержащихся в нем полезных химических элементов далека от решения. На пути к этому предстоит выполнить многие экспериментальные, теоретические и технологические работы. К ним принадлежит и настоящая работа, основным содержанием которой является экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, участвующих в процессе Байера, с целью получить в дальнейшем возможность теоретически рассчитывать фазовые и химические равновесия и оптимизировать технологию выделения глинозема из бокситов.

Главная сложность экспериментального изучения и термодинамического моделирования процесса Байера и процессов переработки его отходов заключается в разнообразии состава исходного сырья (бокситов) и образующихся веществ, которые к тому же могут находиться в состоянии как устойчивого, так и метастабильного равновесия. Например, считается, что в красном шламе присутствуют следующие оксиды, гидроксиды, хлориды и карбонаты алюминия, кремния, кальция, натрия, железа и титана: TiO_2 , $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0.6SiO_2 \cdot 4.9H_2O$, $2CaO \cdot SiO_2$, $CaCO_3$, $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](CO_3)_2 \cdot nH_2O$, $NaAlCO_3(OH)_2$, $\alpha-FeO(OH)$, Fe_2O_3 , $[Ca_2Al(OH)_6]Cl_{1-x}(OH)_x \cdot 3H_2O$, $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 2H_2O$, $FeTiO_3$, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, Fe_3O_4 , $CaTiO_3$, SiO_2 , TiO_2 , $Na_4Al_3(SiO_4)_3Cl$, $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2NaCl$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.7SiO_2 \cdot 2H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ [8 – 10]. В

зависимости от состава бокситов, в красном шламе могут присутствовать и другие соединения и растворы, например, сульфиды и фториды. Для расчета равновесного состава таких многокомпонентных систем необходимо располагать термодинамическими функциями образующихся фаз в широком интервале изменения переменных, в том числе, и за пределами термодинамической устойчивости рассматриваемых соединений и растворов. Эти функции, такие как зависимость энергии Гиббса образования от температуры, состава, и давления, и термодинамические модели, описывающие химические и фазовые равновесия, строятся, главным образом, на основе экспериментальных данных или с помощью подходящих приближенных методов. Прогнозирующая способность термодинамической модели в значительной степени зависит от качества и полноты набора экспериментальных данных, используемых для определения параметров модели. Чем большее число компонентов содержится в системе, тем сложнее ее описание; поэтому при моделировании часто ориентируются на воспроизведение не всех имеющихся данных, а отдельных, относящихся к ключевым стадиям процесса. Для выделения этих стадий необходимо располагать информацией об «узких» местах процесса, одним из индикаторов которых можно считать запатентованные результаты исследований. Анализ патентов за период с 1991 по 2011 гг., представленных в базах данных [11], позволяет сделать вывод о том, что наибольший практический интерес представляет оптимизация следующих стадий процесса Байера и их частей:

- (а) выщелачивания бокситов;
- (б) стабилизации алюминатного байеровского раствора с помощью органических добавок (а также удаление органических соединений на дальнейших этапах);
- (в) образования ГАСН;
- (г) декомпозиция алюминатного раствора.

Объектами исследования данной работы являлись кристаллические фазы, образующиеся на двух последних стадиях: гидроалюминат натрия $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, гидрокальюмит $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и два канкринита – бескальциевый канкринит $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$ (синтетический) и кальцийсодержащий $\text{Na}_{7.83}\text{Ca}_{0.36}[\text{Al}_{5.55}\text{Si}_{6.45}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_{0.6} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (природный). Сведения о термодинамических свойствах этих фаз необходимы непосредственно для моделирования соответствующих производственных процессов и для создания приближенного метода оценки термодинамических свойств интересующих фаз (например, инкрементного). Разработка такого метода – одно из направлений исследований лаборатории химической термодинамики МГУ имени М.В. Ломоносова.

Целью работы являлись синтез, идентификация и комплексное изучение термодинамических свойств кристаллических фаз, фигурирующих на различных стадиях процесса Байера. В работе использованы следующие методы исследования: АК, ДСК, ИКС, КР, потенциометрия, РС, РФА, РЭМ, СТА-МС, ТГА, ТГА-ИК.

В ходе работы решали следующие основные задачи:

- получение однофазных кристаллических образцов и их физико-химический анализ;
- измерение температурной зависимости теплоемкости соединений методами АК или ДСК;
- экспериментальное определение термодинамических свойств синтетического канкринита методом КР в расплаве;
- расчет термодинамических функций – теплоемкости, абсолютной энтропии, энтальпии и энергии Гиббса образования – изученных соединений на основе экспериментальных и имеющихся в литературе данных,
- разработка способа оценки абсолютной 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 температур 177 – 287 К) и гидрокальюмита $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (150 – 250 К);
- методом АК 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 – 300 К);
- методом КР в расплаве определена энтальпия образования при 298.15 К синтетического бескальциевого канкринита состава $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$;
- для исследованных соединений определены термодинамические свойства при 298.15 К (теплоемкость, абсолютная энтропия, энтальпия и энергия Гиббса образования из простых веществ) на основании полученных экспериментальных результатов и литературной информации; температурные зависимости термодинамических функций представлены в аналитическом виде.

При обработке результатов измерений теплоемкости использован метод аппроксимации данных с помощью комбинации функций Эйнштейна [12]. Показаны перспективы использования этого метода для оценки абсолютной энтропии при 298.15 К по данным о теплоемкости в ограниченном интервале температур.

Практическая значимость работы. Полученные данные могут быть использованы при проведении термодинамических расчетов с участием исследованных фаз: при выборе условий выщелачивания бокситов и гидротермальной переработке красных шламов, а также при расчете равновесий с участием карбонатсодержащих кальциевых и бескальциевых канкринитов в ходе оптимизации условий извлечения натрия и алюминия из отходов производства глинозема.

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

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен поиск и анализ научной литературы, синтез и физико-химический анализ (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.

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

На защиту выносятся следующие основные положения:

– результаты анализа фазового и химического состава гидроалюмината натрия $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, гидрокальюмита $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05}2\text{H}_2\text{O}$, 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 новых экспериментальных измерений теплоемкостей гидроалюмината натрия, гидрокальюмита, 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.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1. Производство глинозема по методу Байера

2.1.1. Общие сведения

Как известно, «нулевым» переделом любого металлургического процесса является добыча руды. Наиболее богатой алюминием рудой являются бокситы. Бокситы – это горная порода, сформировавшаяся в условиях жаркого климата и высокой влажности (Австралия, Бразилия, Индия и др.). Название «бокситы» происходит от местности Ле-Бо-де-Прованс (юг Франции), где впервые была обнаружена эта руда. Содержание глинозема в бокситах составляет от 40 до 60 масс.%; остальными компонентами являются преимущественно оксиды железа, титана, кремния и вода.

Качество бокситов характеризуется не только количеством гидроксида алюминия, но и состоянием, в котором он находится (бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$; диаспор $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$; гиббсит, или гидраргиллит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$). Важным показателем является также содержание кремния, количественной характеристикой которого служит кремневый модуль μ_{Si} . Наиболее качественными являются гиббситовые бокситы с $\mu_{\text{Si}} > 8$, их перерабатывают непосредственно по способу Байера. Для низкосортных бокситов (бемитовых, диаспоровых), а также для других алюминиевых руд (нефелины, алуниты), предусмотрены специальные методы переработки – параллельно и последовательно комбинированные способы Байер-спекание, в которых руду подвергают спеканию с известняком и содой [13].

С химической точки зрения принцип процесса Байера прост. Из всех химических соединений, составляющих бокситную руду, в горячем щелочном растворе растворяется преимущественно только амфотерный гидроксид алюминия, который впоследствии выпадает в осадок при охлаждении раствора. Остановимся более подробно на каждой стадии процесса Байера (рисунок 2.1).

2.1.1.1. Стадия предварительного обескремнивания

Вначале бокситную руду дробят и перемалывают с небольшой добавкой концентрированной щелочи. Полученную вязкую смесь (мокрый размол, или пульпу) направляют на этап предварительного обескремнивания, где ее при 100°C смешивают с оксидом кальция (известковым молоком) в количестве 3 – 5% от массы исходных бокситов. Цель обескремнивания – перевести в нерастворимое состояние, т.е. в ГАСК,

кремнезем из бокситов. При отсутствии оксида кальция кремний на последующей стадии выщелачивания взаимодействует со щелочью с образованием ГАСН.

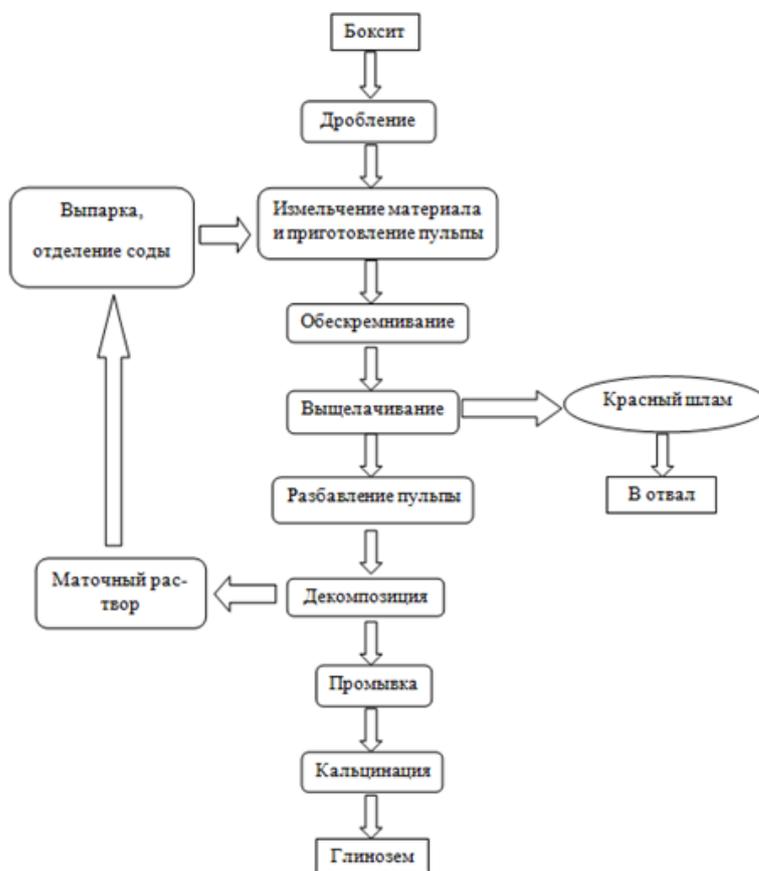
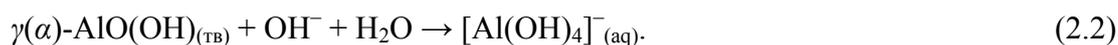


Рисунок 2.1 Упрощенная технологическая схема глиноземного производства [3]

2.1.1.2. Стадия выщелачивания

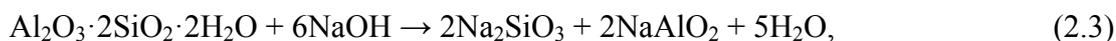
Полученную пульпу обрабатывают концентрированным раствором гидроксида натрия ($c(\text{Na}_2\text{O}) = 180 - 260 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), в результате чего алюминий переходит в раствор:



Условия выщелачивания зависят от качества бокситов – гиббситовые вскрывают при $100 - 170^\circ\text{C}$ и $1 - 3 \text{ атм}$, в случае бемитовых и диаспоровых бокситов температуру и давление повышают до $180 - 240^\circ\text{C}$ и 6 атм [3, 7].

Помимо алюминия, в байеровский раствор переходят остатки несвязанного в ГАСК или ГАСН кремния. Кремний в бокситах присутствует преимущественно в виде каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кварца SiO_2 . Поведение кремнийсодержащих компонентов в процессе

выщелачивания различно – каолинит растворяется уже при 50 – 80°C (ур. 2.3), тогда как кварц взаимодействует со щелочью только при 150 – 180°C (ур. 2.4) [14]:



После выщелачивания полученную пульпу разбавляют, отстаивают (сгущают) и отделяют от раствора нерастворимый в щелочи остаток – красный шлам.

2.1.1.3. Стадия декомпозиции

Полученный байеровский алюминатный раствор фильтруют и направляют на стадию выделения гиббсита – разложение, или декомпозицию, на которой раствор охлаждают и перемешивают с затравками гиббсита при 50°C. Осадок отстаивают и отделяют. Небольшое его количество возвращают в процесс в виде затравки для новых порций раствора, идущего на декомпозицию, а основную массу после фильтрации и промывки прокаливают (кальцинируют), в результате чего он обезвоживается и переходит в целевой продукт – глинозем.

Полученный оксид алюминия подвергают электролитическому восстановлению в расплаве криолита (процесс Холла–Эру), а маточный раствор после декомпозиции упаривают для повышения концентрации щелочи до $c(\text{Na}_2\text{O}) = 260 - 280 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и используют для выщелачивания новых порций бокситов. Таким образом, щелочь возвращается в производственный процесс (поэтому часто его называют «цикл Байера»).

2.1.1.4. Стадия обескремнивания оборотного байеровского раствора

Наличие кремния в байеровском растворе приводит к следующим нежелательным последствиям [3]:

- 1) образованию алюмосиликатных отложений (ГАСН и ГАСК) на внутренней поверхности труб-теплообменников автоклавов, что затрудняет продвижение нового раствора и ухудшает теплообмен;
- 2) образованию коллоидных состояний;
- 3) загрязнению конечного продукта кремнием, т.е. снижению его качества.

Накопившийся в растворе кремний удаляют при обескремнивании байеровского раствора. Обескремнивание проводят выдержкой, перемешиванием, введением затравок и повышением температуры. В ходе этого процесса кремний из раствора выпадает в осадок

в виде продукта обескремнивания, состав которого зависит от химического состава и концентрации байеровского раствора и условий.

Зачастую, по причине схожести кристаллической структуры, в качестве затравок используют исходные бокситы, белый шлам (щелочные гидроалюмосиликаты, выделенные из раствора при обескремнивании без добавок) и красный шлам. Помимо этого, широко используют CaO и Ca(OH)_2 , а также другие добавки: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Возможность осаждения кальцийсодержащих продуктов обескремнивания взамен натрийсодержащих, либо замещение натрия в уже осажденном продукте обескремнивания на кальций обеспечивает возвращение натрия в производственный цикл, что, вкупе с дешевой исходных кальциевых добавок, снижает издержки на производство.

2.1.2. Химические аспекты процесса Байера

В этом разделе будут рассмотрены фазовые равновесия на различных стадиях цикла Байера и характеристики соединений, которые участвуют в этих процессах.

2.1.2.1. Выщелачивание Al_2O_3

Поскольку в основе процесса Байера лежит растворение оксида алюминия в щелочи, изменение состава байеровского раствора в ходе всего цикла можно наглядно представить в виде последовательности фазовых превращений в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при переменной температуре¹⁾:

- 1) точка А соответствует составу байеровского раствора, которым выщелачивают бокситы;
- 2) при растворении оксида алюминия состав раствора будет меняться по линии АБ (если учесть влияние кремнезема, то растворение будет идти по линии АБ₂ и концентрация раствора будет ниже вследствие связывания части оксида натрия и кремния в нерастворимую фазу ГАСН);
- 3) состав ненасыщенного раствора из точки Б (Б₁, Б₂) при разбавлении меняется до состава в точке В;
- 4) после отделения красный шлам происходит декомпозиция, и конечный состав раствора соответствует точке Г;

¹⁾ В качестве примера рассмотрено растворение диаспоровых бокситов без учета влияния кремнезема

5) при выпарке состав меняется до точки Д, а после добавления свежей щелочи – возвращается в точку А.

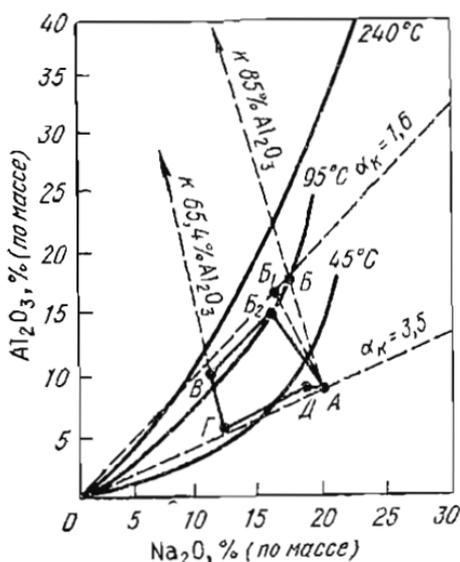


Рисунок 2.2 Изменение состава байеровского раствора в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в цикле Байера (рисунок из [3, с. 24])

2.1.2.2. Красные шламы

Поскольку на разных заводах используют бокситную руду из различных месторождений, условия процесса на каждом заводе индивидуальны. Вследствие этого отвалной шлам любого из заводов тоже имеет специфический фазовый и химический состав. В таблице 2.1 приведены наиболее часто встречающиеся минералы в бокситах, и их превращение в процессе Байера.

Таблица 2.1 Минералы, содержащиеся в бокситах, и их превращения в процессе Байера (превращение: п – полностью разлагается, ч – частично, н – не разлагается) [13]

Минералы	Формула	Превращение	Фазы, в которые переходят химические элементы из минерала ¹⁾
Гиббсит	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	п	Байеровский раствор
Бемит	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	п	Байеровский раствор
Диаспор	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$	п, ч	Байеровский раствор
Мусковит	$\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH},\text{F})_4$	п	Байеровский раствор, ГАСН, гидрогранат

¹⁾ При различном поведении анионов и катионов из минерала первыми указаны катионы

Продолжение таблицы 2.1

Шамозит	$\text{Fe}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	ч, н	Гематит, ГАСН, гидрогранат, магнетит
Каолинит	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	п	Байеровский раствор и гидрогранат
Монтмориллонит	$\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	п	Байеровский раствор и гидрогранат
Кварц	SiO_2	ч, н	По минералу развивается псевдоморфоза ГАСН
Опал	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	п	ГАСН
Рутил	TiO_2	ч, н	Ti-гидрогранат и перовскит
Анаказ	TiO_2	п, ч	Ti-гидрогранат и перовскит
Пирит	FeS_2	п, ч	Магнетит, байеровский раствор
Марказит	FeS_2	ч	Магнетит, байеровский раствор
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	п	Са-гидрогранат, байеровский раствор
Кальцит	CaCO_3	ч	Са-гидрогранат, байеровский раствор
Сидерит	FeCO_3	п	Магнетит, байеровский раствор
Родохрозит	MnCO_3	Информация отсутствует	Гидрогранат, байеровский раствор
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	п, ч	Гидрогранат, байеровский раствор
Гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	н	Гематит
Гетит	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	ч, н	Гематит

Следовательно, большая часть минералов из бокситов полностью или частично разлагается. Исключение составляют шамозит, кварц, рутил, гематит и гетит. Именно они и образовавшиеся новые твердые фазы составляют красный шлам. В незначительных количествах (до 3 масс.%) в красном шламе обнаружены хромит FeCr_2O_4 , ильменит FeTiO_3 , титанит CaTiSiO_5 и различные фосфаты [13]. В таблице 2.2 обобщена известная информация о фазовом составе красного шлама, а также о термодинамических свойствах этих фаз. В состав входят неразложившиеся под действием щелочи минералы из бокситов (причем около 50 масс.% составляет гематит – отсюда и название «красный»), а также

Таблица 2.2 Экспериментальные значения термодинамических функций твердых фаз при 298.15 К, идентифицированных в составе красного шлама (фазы указаны по данным [13, 15, 16])

Фаза	Формула	$C_{p,298.15}^{\circ}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$S_{298.15}^{\circ}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_f G_{298.15}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	Ссылка
Гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	104.5	$87.4 \pm 0.2^{1)}$	826.2 ± 1.3	744.4 ± 1.3	[17]
Гетит	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	74.5	60.4 ± 0.6	562.6 ± 2.1	491.8 ± 2.1	[17]
Гиббсит	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	91.7	68.4 ± 0.1	1293.1 ± 1.2	1154.9 ± 1.2	[17]
Бемит	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	54.24	37.2 ± 0.1	996.4 ± 2.2	918.4 ± 2.2	[17]
Диаспор	$\alpha\text{-AlO(OH)}$	53.33	35.3 ± 0.2	1001.3 ± 2.2	922.7 ± 2.1	[17]
Кальцит	CaCO_3	83.47	91.7 ± 0.2	1207.4 ± 1.3	1128.5 ± 1.4	[17]
Кварц	SiO_2	44.59	41.5 ± 0.1	910.7 ± 1.0	856.3 ± 1.0	[17]
Рутил	TiO_2	55.29	50.6 ± 0.6	944.0 ± 0.8	888.8 ± 1.0	[17]
Анагаз	TiO_2	55.32	49.9 ± 0.3	938.7 ± 2.1	883.2 ± 2.1	[17]
Перовскит	CaTiO_3	97.65	93.6 ± 0.4	1660.6 ± 1.7	1574.8 ± 1.8	[17]
Каолинит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	243.37	200.4 ± 0.5	4119.0 ± 1.5	3797.5 ± 1.5	[17]
Магнетит	Fe_3O_4	150.90	146.1 ± 0.4	1115.7	1012.7	[17]
Давсонит	$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$	34.52	132.0 ± 0.5	1964.0 ± 2.9	1786.0 ± 3.0	[17]
Ильменит	FeTiO_3	99.18	108.9 ± 0.3	1232.0 ± 2.5	1155.5 ± 2.5	[17]
Титанат натрия	NaTiO_3	125.603 ± 0.083	121.587 ± 0.418	1551.636 ± 2.092	1456.471	[18]
Чанталит (ГАСК)	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_4$	–	–	–	–	–
Гидрокалюмит (соль Фриделя)	$[\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	3835.02 ± 4.20 [19]	3407.7 [20], 3405.45 [21]	[19 – 21]

Продолжение таблицы 2.2

Кальциевый канкринит (ГАСК)	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$	–	$981 \pm 118^{2)}$ [22]	$14722 \pm 147^{2)}$ [22], $14490 \pm 16^{2)}$ [23]	–	[22, 23]
Гидроксисодалит (ГАСН)	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	–	–
Гидроксиканкринит (ГАСН)	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	–	–
«Трехкальциевый гидроалюминат»	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	–	5545.473 ± 5.857 [18]	5028.7 ± 2.1 [24]	[18, 24]

¹⁾ Для значений приведены погрешности, указанные в справочниках

²⁾ Значения приведены для твердых растворов

фазы ГАСН и ГАСК, образовавшиеся на стадии обескремнивания. При характеристике химического состава красного шлама принято указывать содержание воды (в виде H₂O и OH-групп) и компонентов-оксидов.

Следует отметить, что даже на одном отдельно взятом предприятии состав красного шлама может варьироваться из-за изменения сырьевой базы и технологии производства. Однако значительнее всего изменяется фазовый состав шлама в процессе его хранения. В качестве иллюстрации ниже приведены данные из работы [9] (таблица 2.3). Видно, что с течением времени содержание магнетита снижается до нуля, а перовскита и иллита заметно растет; кроме того, образуются две новые фазы – кассит и портландит. Это означает, что при хранении система переходит в состояние устойчивого равновесия, поэтому для прогноза изменения состояния шлама и разработке способов его переработки необходимо располагать сведениями не только о свойствах фаз, обнаруженных в шламе, но и других, которые могут образоваться из тех же компонентов. При этом следует учитывать возможные изменения в состоянии окружающей среды: варьирование температуры, парциальных давлений CO₂ и H₂O.

Таблица 2.3 Изменение фазового состава (в масс.%) промышленного красного шлама при хранении [9]

Минерал	Свежий осадок	Спустя 5 лет	Спустя 10 лет
Кальцит	46.8	32.8	46.3
Перовскит	10.2	10.9	11.5
Магнетит	8.0	7.8	0
Гематит	7.4	8.2	6.7
Иллит	3.2	6.7	10
Кассит	0	8.7	2.5
Портландит	0	0	2.3
Аморфная фаза	20.8	24.6	20.7

По состоянию на 2012 г. количество образовавшегося красного шлама составило 120 млн т [15]. Красный шлам имеет высокое значение рН из-за присутствия щелочи, поэтому его переработка и утилизация затруднены. Щелочные соединения натрия приводят к высокой гигроскопичности шлама, что усложняет его транспортировку и является фактором риска при хранении. Содержащийся в связанной форме натрий вступает в химические реакции с различными конструкционными материалами, в результате чего, например, разрушается футеровка металлургических печей при обжиге

красного шлама. Это накладывает жесткие требования на химический состав шлама, который может быть использован в черной металлургии или строительстве.

До 1970-х гг. красный шлак сбрасывали в море, однако в последние десятилетия предпочтение отдают сухому складированию на специально оборудованных шламохранилищах [7, 13].

2.1.3. Обоснование выбора объектов исследования

Проведенный нами анализ литературы показал, что в большинстве работ по технологии цикла Байера в качестве ключевых участников процесса выделяют следующие соединения:

гидроалюминат натрия $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$,

гидрокалюмит $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

гидроалюмосиликаты натрия и кальция – канкриниты $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гидроалюминат натрия представляет интерес для выделения натрия и алюминия из алюмосиликатного раствора в кристаллическом виде без примесей кремния [25]. В работе китайских исследователей [26] предложен способ доизвлечения алюминия из красного шлама в относительно мягких гидротермальных условиях. В то время как другие процессы по переработке красного шлама отличаются технологической сложностью и высокой энергоемкостью (и, как следствие, они экономически затратные), гидротермальный метод лишен этих недостатков. Авторы предлагают следующие оптимальные условия извлечения алюминия из красного шлама: 45% раствор NaOH, $m(\text{CaO})/m(\text{красный шлак}) = 0.25$, $T = 200^\circ\text{C}$, $p = 0.8$ МПа и $t = 3.5$ ч. Раствор частично выпаривают, и при последующем охлаждении до 60°C из него выпадают кристаллы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Как уже отмечалось выше, состав красного шлама различен, поэтому предложенные условия не являются универсальными, пригодными для всех производств. Для оптимизации условий выделения кристаллогидрата алюмината натрия необходимо располагать моделью жидкой фазы и знать термодинамические свойства кристаллогидрата. Очевидно, что наибольший интерес такие расчеты представляют для бокситов с высоким μ_{Si} , где мешающее влияние кремния пренебрежимо мало.

Гидрокалюмит, или **соль Фриделя** преимущественно образуется как продукт разложения химических производств, когда отходы, содержащие CaO, Al_2O_3 , SiO_2 и другие компоненты, обрабатывают в щелочной среде. Например, это соединение образуется на некоторых алюминиевых заводах, на которых морская вода используется для обработки

красного шлама [7]; в этом случае содержание гидрокалюмита достигает высокого уровня [27]. С другой стороны, гидрокалюмит может быть использован для удаления различных органических и неорганических соединений непосредственно в ходе процесса Байера [28]. Например, использование соли Фриделя при определенных условиях позволяет удалить до 95% оксида кремния из щелочного алюминатного раствора [29]. Для оценки перспективности использования соли Фриделя как обескремнивающего агента в общем случае необходимо располагать сведениями о термодинамических свойствах данного соединения и его устойчивости.

Канкринит образуется при обескремнивании байеровского раствора. Как правило, в большинстве производств используют кальциевые добавки, поэтому в осадок выпадает кальциевый канкринит. Помимо кальция в канкрините всегда присутствует натрий. Канкриниты всегда содержатся в шламах. Информация о термодинамических свойствах этих соединений необходима для моделирования процессов доизвлечения натрия из красного шлама.

2.2. Равновесия и термодинамические свойства твердых фаз, участвующих в процессе Байера

2.2.1. Система оксид натрия – оксид алюминия – вода

2.2.1.1. Диаграмма состояния системы оксид натрия – оксид алюминия – вода

Исследованию равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ посвящено большое количество работ [30 – 40]; равновесия изучены интервале от 25 до 180°C. В качестве примера на рисунке 2.3 представлено изотермическое сечение фазовой диаграммы этой системы при 30°C. Ввиду того, что в традиционных методах переработки алюминия используются разбавленные растворы, большинство исследователей изучают фазовые равновесия в области с высоким содержанием воды. Кроме того, в области с низким содержанием воды равновесное состояние устанавливается медленно, поэтому эта область исследована существенно хуже.

В системе выявлено существование около десятка твердых фаз: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [41, 42], $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [34], $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [43, 44], $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [41], $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [45], $6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [39], $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [46]. По совокупности проанализированных данных устойчивыми кристаллогидратами можно считать только гидроалюминаты состава $\text{Na}_9[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [31, 41, 44, 48] и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [30 – 32, 35]. Случаи

обнаружения других кристаллогидратов, как правило, единичные; по-видимому, они не являются однофазными продуктами, либо не стабильны.

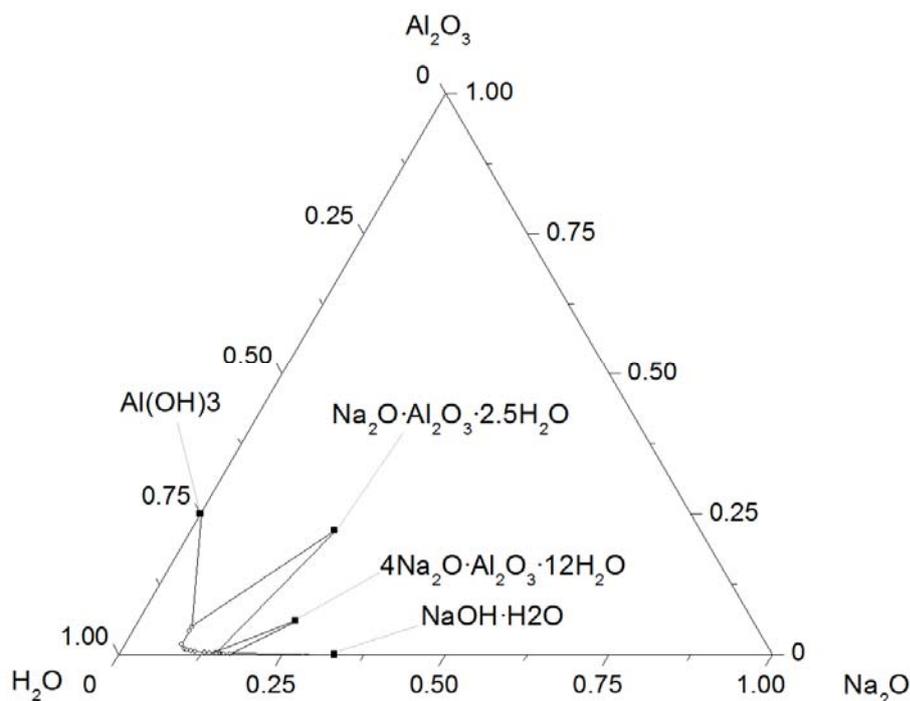


Рисунок 2.3 Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C [36]

2.2.1.2. Гидроалюминат натрия

Со времени получения гидроалюмината в 1930 г. Фрике и Юкайтисом [30], вопрос о содержании воды в соединении долгое время оставался открытым. Брутто-формулу кристаллогидрата представляли как $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2.5$ [30 – 32, 35], 2.67 [44] или 3 [43, 49]. Полагали, что $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется при низкой температуре $5 - 45^\circ\text{C}$, тогда как $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ выпадает в осадок при $60 - 140^\circ\text{C}$ [50].

Однозначные выводы о составе соединения были сделаны на основании структурных исследований. Кристаллическая структура гидроалюмината натрия была расшифрована в 1995 г. независимо Кадуком и Пей [50] и Вайнбергером с соавт. [51]. Результаты обоих исследований сходятся: соединение имеет тетрагональную сингонию, пространственная группа $P-42_1m$ (таблица 2.4).

Таблица 2.4 Параметры элементарной ячейки гидроалюмината натрия по данным различных авторов

Ссылка	a , Å	c , Å	V , Å ³
PDF 44-430 [50]	10.53396(4)	5.33635(3)	592.1
PDF 48-289 [51]	10.5228(6)	5.3339(6)	590.6

Соединение имеет слоистую структуру (рисунок 2.4). Главные анионные слои $[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ образованы алюминием в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Тетраэдры AlO_4 соединены вершинами (кислородные мостики) в четырех- и восьмичленные кольца. На каждый тетраэдр приходится по три мостиковых атома кислорода, а четвертый атом входит в состав гидроксильной группы, направленной в межслоевое пространство.

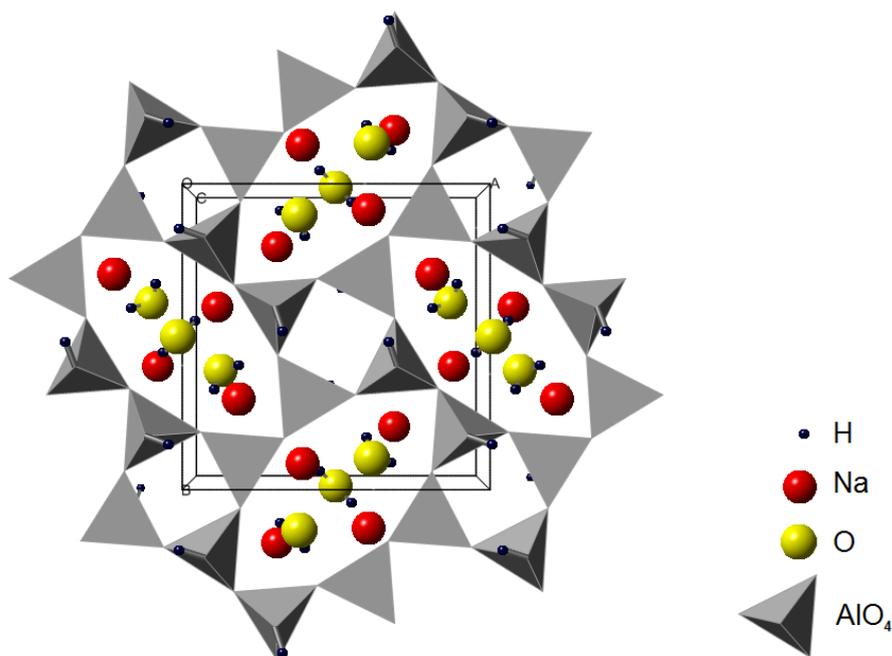


Рисунок 2.4 Кристаллическая структура гидроалюмината натрия [ICSD entry 79403]

Между главными слоями располагаются молекулы H_2O и катионы Na^+ . В структуре присутствует два типа катионов Na^+ , оба находятся в октаэдрическом окружении. В координационную сферу атома натрия первого типа входят две OH -группы из одного главного слоя, один кислородный мостик из другого слоя и три молекулы воды. В окружении атома натрия второго типа находятся две гидроксильные группы из одного слоя, три кислородных мостика из другого слоя и одна молекула воды. Исходя из кристаллической структуры, авторы [51] предлагают представить формульную единицу

гидроалюмината натрия с выделением структурного фрагмента, алюмоокислородного слоя, в виде $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку в состав соединения входят как ОН-группы, так и молекулы H_2O , от соединения следовало ожидать постадийной дегидратации. Именно такой результат был получен в работе [35] – эффекты потери массы наблюдали при 360 и 470 К с явной областью устойчивости промежуточной фазы. Однако в работах [49, 50] разложение описано как одностадийный процесс, заканчивающийся при 420 К. В работе [43] дегидратация завершается при 520 К с небольшой температурной областью устойчивости промежуточной фазы приблизительно при 410 К. Различные картины дегидратации скорее всего вызваны разными условиями (скорость нагревания, скорость потока газа-носителя и т.д.) и разными характеристиками (площадь удельной поверхности, дефектность кристалликов и т.д.) исследуемых образцов.

Единственная информация о термодинамических свойствах представлена в работе [52]. Из данных по константам растворимости и среднеионным коэффициентам активности раствора в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ была рассчитана энергия Гиббса образования гидроалюмината натрия $\Delta_f G_{298.15}^\circ = -2890.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Синтез гидроалюмината натрия проводят, как правило, кристаллизацией из пересыщенного раствора при понижении температуры. Обычно используют полимерную посуду (для исключения выщелачивания стекла) и поддерживают инертную атмосферу (для предотвращения поглощения CO_2). В таблице 2.5 приведены примеры методик получения гидроалюмината натрия.

Таблица 2.5 Методики синтеза гидроалюмината натрия по данным различных авторов

Ссылка	Соотношение компонентов	Условия синтеза	Идентификация	Результат
[36]	$\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 14.68:4.23:81.09$ моль.%	Т-ра не указана, промывание спиртом	РФА	Заключения о чистоте продукта отсутствуют
[53]	16 М NaOH + Al до ~12 М Al(OH) ₃	100°C, несколько часов	РС, ИКС, ядерный магнитный резонанс ²⁷ Al	Смесь гидроалюмината натрия и «трехнатриевого гидроалюмината» в соотн. 80:20
[51]	$\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 17.31:1.45:81.24$ моль.%	50°C, 4 месяца, промывание спиртом	Индуктивно-связанная плазма	Из продукта выбраны монокристаллы

2.2.2. Система оксид кальция – оксид алюминия – хлорид кальция – вода

2.2.2.1. Диаграмма состояния системы оксид кальция – оксид алюминия – хлорид кальция – вода

На рисунке 2.5 представлена фазовая диаграмма системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 23°C по данным [54]. В этой работе проведен анализ диаграмм состояний тройных систем $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCl}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Граница между фазами $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ не определена.

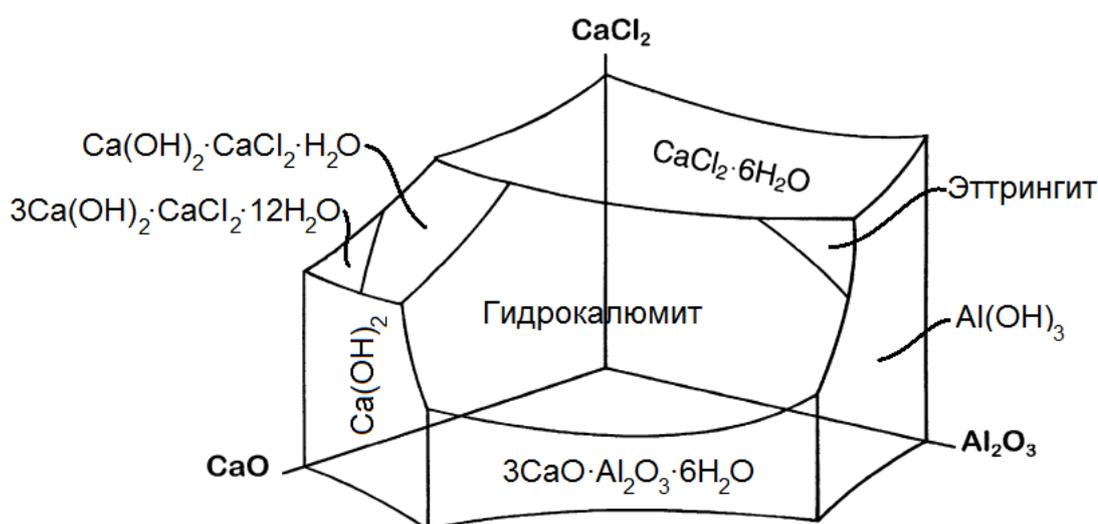


Рисунок 2.5 Фрагмент изобарно-изотермического сечения фазовой диаграммы системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 23°C [54] (этtringит – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$)

2.2.2.2. Гидрокалюмит (соль Фриделя)

Соль Фриделя относится к классу слоистых двойных гидроксидов. Это класс соединений, состоящих из положительно заряженных слоев, образованных двумя ионами металлов и гидроксил-ионами, и подвижными анионами и анионными группами в межслоевом пространстве. Количество катионов металлов и гидроксил-ионов в главном слое фиксировано, тогда как анионы в межслоевом пространстве могут относительно легко замещаться без разрушения слоистой структуры [55]. Данный факт, в первую очередь, определяет интерес к слоистым двойным гидroxидам как к редким материалам с анионо-обменными свойствами. Слоистые гидроксиды кальция алюминия часто называют AFm-фазами [19, 56 – 58]. Их типичными представителями являются минерал гидрокалюмит и соль Фриделя.

Соль Фриделя впервые упоминается в работе 1897 г. [59] и впоследствии была названа в честь своего первооткрывателя, который изучал реакции извести с хлоридом алюминия для производства цемента. Если говорят о соли Фриделя, обычно подразумевают соединение идеального состава $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (как правило, полученное искусственно), в то время как гидрокалюмит – тройной твердый раствор на основе хлорида, карбоната и гидроксила [60] (обычно природного происхождения). От других слоистых двойных гидроксидов соль Фриделя отличается упорядоченным расположением анионов и молекул воды в межслоевом пространстве [55].

Соль Фриделя существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной моноклинной α - $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и высокотемпературной ромбоэдрической β - $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рентгенографические исследования соли Фриделя и ее производных впервые проведены Куцелем [61] и Фишером [62], впоследствии структуру расшифровали в работах [63 – 66].

В структуре α -модификации главные катионные слои $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ построены по типу искаженного брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Они состоят из октаэдров $\text{Al}(\text{OH})_6$, соединенных за счет атомов кальция. Окружение кальция можно отнести к сильно искаженному октаэдру с КЧ = 7. Межслоевое пространство (рисунок 2.6, а) занимают хлорид-ионы, уложенные в гексагональную плотнейшую шаровую упаковку, пустоты в которой заполнены молекулами воды (слои $[\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$). Молекулы воды образуют слои типа графита и ориентированы таким образом, что каждый Cl связан водородными связями с четырьмя ближайшими атомами водорода.

Структура ромбоэдрической соли Фриделя близка к структуре низкотемпературной модификации. Межслоевое пространство заполнено ионами Cl^- и молекулами H_2O (рисунок 2.6, б). Хлорид-ионы занимают октаэдрические пустоты, образованные атомами кислорода, и связаны с двенадцатью атомами водорода, шесть из которых принадлежат гидроксильным группам главных слоев, а еще шесть относятся к молекулам воды.

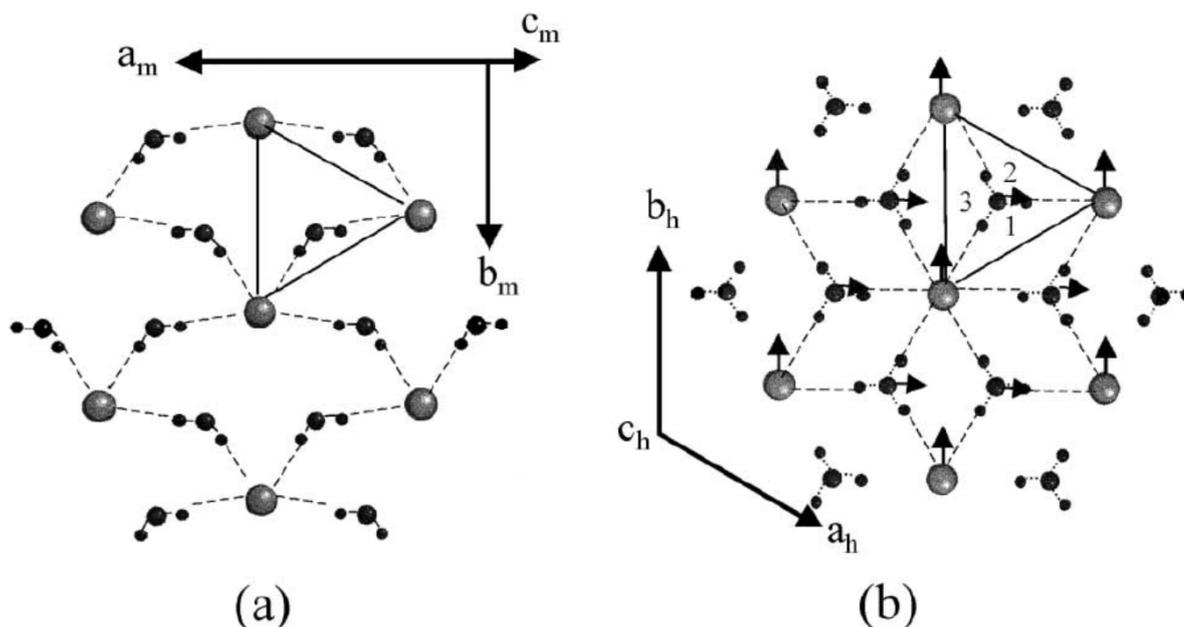


Рисунок 2.6 Межплоскостное пространство в соли Фриделя в проекции на плоскость ab : а) моноклинная модификация б) ромбоэдрическая модификация (рисунок из [64])

Результаты изучения полиморфного превращения между описанными выше модификациями достаточно полно представлены в литературе. Переход изучен методами РФА, синхротронной дифракции, оптической микроскопии, ДСК [64, 65] и методом твердофазного ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{27}Al [67]. Полиморфное превращение протекает при 305 – 308 К. Однако в работе [68] исследования, проведенные методами ядерного магнитного резонанса ^{35}Cl и ДСК на гидрокаюмите состава $[\text{Ca}_{1.96}\text{Al}_{1.04}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.76}(\text{CO}_3)_{0.14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, показали, что фазовый переход наблюдается при 279 К. Месбах [58] проанализировал данные РФА и сообщил, что переход наблюдается при 258 К для образца с очень близким составом $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.74}(\text{CO}_3)_{0.13} \cdot (\sim 2\text{H}_2\text{O})$. Следовательно, можно заключить, что присутствие карбонат-ионов в структуре соли Фриделя приводит к понижению температуры полиморфного превращения.

Согласно Фишеру [62], природный гидрокаюмит существует в форме Cl–OH твердого раствора состава $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{1-x}(\text{OH})_x \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$; его синтетический аналог был также исследован в работах [21, 69, 70]. Известны многочисленные исследования, посвященные изучению Cl–CO₃ твердых растворов с общей формулой $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{1-x}(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot (2+x/2)\text{H}_2\text{O}$ [57, 58, 67, 68, 71, 72]. Влияние соотношения Cl/CO₃²⁻ в твердом растворе на его кристаллическую структуру было недавно исследовано в работах [57, 58]. Также есть сведения о твердых растворах с возможной формулой $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_{(1-x)/2}(\text{OH})_x \cdot (2.5+x/2)\text{H}_2\text{O}$ [19, 20, 73]. В работе [74] приведен

обзор составов известных гидрокалюмитов различного происхождения и сделан вывод, что все они лежат в пределах твердого раствора, конечными членами которого являются $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6](\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_{0.5}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В связи с широким варьированием состава фазы гидрокалюмита при изучении его термодинамических свойств необходимо обратить особое внимание на характеристику состава этого соединения.

Известные из литературы термодинамические свойства соли Фриделя фрагментарны. Энтальпия образования измерена экспериментально в работе [19] методом КР в растворе. Данные из работ [21, 69] получены с помощью разных методов оценки. Величины теплоемкости и абсолютной энтропии соли Фриделя, представленные в разных работах, значительно различаются. Так, например, в работе [20] $C_{p,298.15} = 346.43 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $S_{298.15} = 263.85 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, в то время как в авторы [21] указывают $C_{p,298.15} = 414.5$ и $S_{298.15} = 365.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Из способов получения соли Фриделя в литературе представлены преимущественно соосаждение и синтез в гидротермальных условиях (таблица 2.6). Обычно используют небольшой избыток хлорида кальция для предотвращения загрязнения соединения гидроксидом.

Таблица 2.6 Методики синтеза соли Фриделя по данным различных авторов

Ссылки	Реагенты	Условия
[19, 69, 70, 75, 76]	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, CaCl_2 и H_2O	Инертная атмосфера, $20 - 55^\circ\text{C}$, 1 – 28 дней,
[63 – 65, 67]	CaO , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CaCl_2	Автоклав, $120 - 250^\circ\text{C}$, 3 – 28 дней

2.2.3. Системы оксид натрия – оксид алюминия – оксид кремния – оксид углерода – вода и оксид натрия – оксид кальция – оксид алюминия – оксид кремния – оксид углерода – вода

2.2.3.1. Гидроалюмосиликаты натрия и кальция

ГАСН образуются в процессе Байера в отсутствие кальциевых обескремнивающих добавок. Для уменьшения потерь натрия в процессе Байера используют добавки кальция, которые смещают равновесие в сторону образования ГАСК. В связи с этим достоверная информация об их термодинамических функциях важна для моделирования фазовых

равновесий на стадии обескремнивания байеровского раствора и последующей переработки красного шлама.

Вопросами стабильности, состава и структуры ГАСН занимались многие исследователи. В книге Манвелян и Ханамировой [77] на основании анализа большого объема экспериментальных данных установлено, что состав ГАСН может меняться в пределах от $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1.75-1.85)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до $(1.1-1.2)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1.85-1.97)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, но равновесному продукту соответствует формула $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Именно этот продукт образуется при условии, что процесс выщелачивания проведен до конца. Очевидно, ГАСН не является индивидуальным химическим соединением. ГАСН – это механическая смесь канкринита, содалита, нозеана и пермутита, причем последний в чистом виде в красном шламе не обнаружен [77, с. 90].

В книге Корнеева с соавт. [13, с. 20] указывается, что по данным РФА, ГАСН можно отнести к каркасным алюмосиликатам. Они имеют общую формулу $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{R} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где основой соединения является пермутит состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а R – присоединенный к периметру компонент, роль которого может играть NaAlO_2 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaOH и др. Были установлены четыре основных типа каркасных алюмосиликатов: содалит, канкринит, нозеан и переходная форма нозеан-канкринит. Химический состав этих фаз варьируется в зависимости от условий процесса (температура, время, концентрация).

В книге Еремина с соавт. [3] и большинстве современных работ (например, [10]) состав ГАСН приводят в виде $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Помимо натриевого канкринита, в составе красного шлама зафиксировано значительное количество кальциевого канкринита [16]. В работе [78] установлено, что содалит в присутствии кальциевых добавок переходит в канкринит.

2.2.3.2. Бескальцевый и кальцевый канкриниты

Канкринит – каркасный алюмосиликат, фельдшпатоид. Он широко распространен как порообразующий минерал в пегматитах, высокощелочных метасоматитах и гидротермалитах. Канкринит был впервые обнаружен Г. Розе на Урале в 1839 г. [79]. Свое название минерал получил в честь российского министра финансов Канкрин Е.Ф.

Конечный член (или, как иногда пишут, канкринит «идеального состава») бескальцевого карбонатсодержащего канкринита записывают как $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Однако в работе [80] сообщают, что получить на практике такой канкринит не удастся. Из-за сильнощелочной среды в синтезированном продукте всегда

присутствует небольшое количество ОН-групп. Поэтому общую формулу авторы предлагают записывать как $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 0.1$). Содержание молекулярной воды в структуре канкринита при этом может варьироваться в пределах $n = 0 \div 4$.

Со времени выхода статьи Л. Полинга [81] насчитывается большое количество работ, посвященных исследованиям кристаллической структуры канкринитов [82 – 88]. Каркас этих соединений состоит из чередующихся тетраэдров AlO_4 и SiO_4 (рисунок 2.7). В каркасе имеются широкие и узкие каналы, образованные шести- и четырехчленными кольцами, соответственно. В широких каналах (диаметром около 6 Å) располагаются катионы Na^+ и Ca^{2+} , анионы CO_3^{2-} и OH^- , а также молекулы H_2O ; в узких каналах располагаются только катионы натрия и вода [84, 85]. Канкриниты имеют гексагональную сингонию, пространственная группа P6_3 . Параметры элементарной ячейки канкринитов a и c могут варьироваться в пределах $12.57 \div 12.74$ и $5.11 \div 5.19$ Å, соответственно [22]. Соотношение Si/Al в канкрините в виду изоморфного замещения меняется в пределах от 1.0 до 1.2. При отношении кремния к алюминию 1.4 данное соединение называется канкрисилитом; конечный член ряда – канкрисилит – имеет состав $\text{Na}_7[\text{Al}_5\text{Si}_7\text{O}_{24}]\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

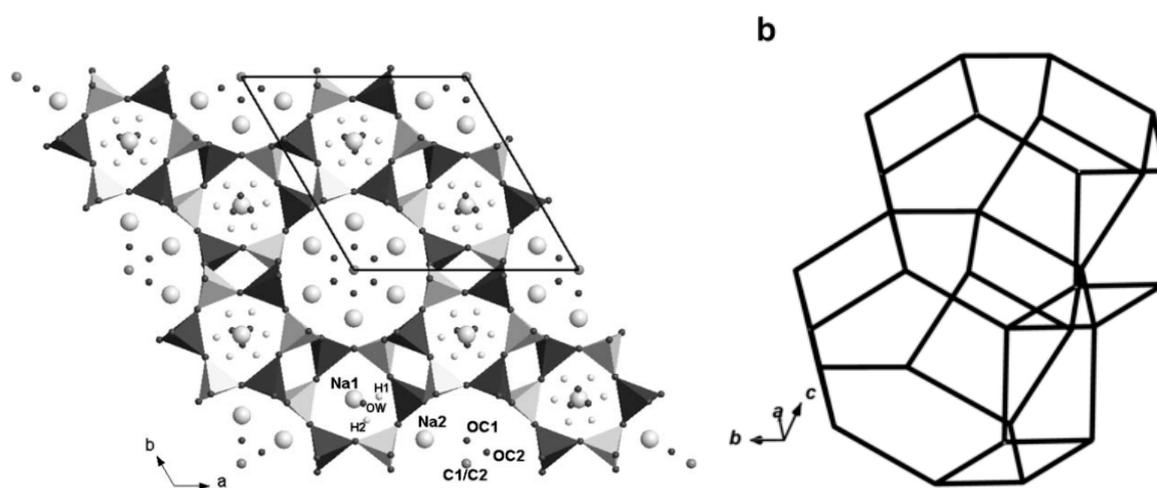
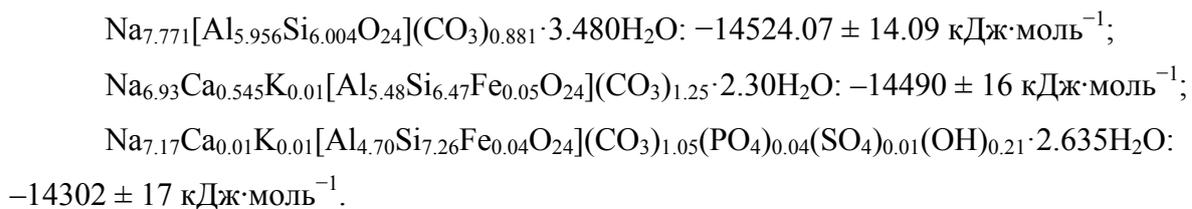


Рисунок 2.7. Кристаллическая структура канкринита: а) фрагмент кристаллической решетки с выделением элементарной ячейки в проекции на плоскость ab (рисунок из [89]); б) широкий канал в кристаллической решетке канкринита (рисунок из [90])

В литературе имеется информация о термодинамических свойствах кальциевых и бескальциевых канкринитов с анионами NO_3^- и CO_3^{2-} [22, 23, 91]. Энтальпия образования синтетического бескальциевого карбонатного канкринита [91] и природных кальциевых карбонатных канкринита и канкрисилита [23] были определены методом КР в расплаве:



В работе [23] была также оценена абсолютная энтропия канкринита состава $\text{Na}_{6.93}\text{Ca}_{0.545}\text{K}_{0.01}[\text{Al}_{5.48}\text{Si}_{6.47}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.25} \cdot 2.30\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К, величина составила $984 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Методики синтеза бескальцевого канкринита

В работе Сирбеску и Дженкинс [22] обобщены известные литературные данные по синтезу канкринитов. Основными способами получения канкринитов являются синтез в гидротермальных условиях и золь-метод. В первом случае образуются кристаллические соединения, тогда как продукты золь-метода часто аморфные, их необходимо подвергать дополнительной высокотемпературной обработке. При синтезе канкринита гидротермальным методом не всегда удается получить чистую фазу, поскольку канкринит часто сокристаллизуется с трудно отделимым содалитом или промежуточной фазой переменного состава [92]. Условия синтеза подбирают эмпирически, варьируя концентрацию реагентов и температуру. В качестве исходных веществ обычно используют каолинит, гидроксид натрия, карбонаты кальция и натрия. Синтез проводят в автоклавах под давлением около 1 кбар в течение не менее двух суток.

Оптимальными условиями синтеза карбонатсодержащего канкринита по данным работы [92] являются температура не менее 353 К и концентрации щелочи не ниже 4 М. В противном случае в широкой области концентраций реагентов образуется фаза, промежуточная между канкринитом и содалитом. Завершение реакции возможно при концентрации щелочи, превышающей 12 М, однако в таких условиях часто происходит сокристаллизация продукта с содалитом. Получение канкринита с идеальным составом возможно при концентрациях щелочи 4 – 8 М и карбоната не менее 0.5 М.

В следующей части литературного обзора будут рассмотрены основные способы определения термодинамических свойств соединений.

2.3. Методы обработки результатов калориметрических измерений

Калориметрические (термохимические) методы определения термодинамических свойств веществ можно условно разделить на две группы – методы измерения теплового

эффекта какого-либо процесса, например, растворения в подходящем растворителе (КР в растворе или расплаве) и теплоемкости (АК и ДСК).

2.3.1. Обработка данных калориметрии растворения в расплаве

При определении энтальпий образования алюмосиликатов обычно используют метод высокотемпературной КР в расплаве. Его подробное описание дано в монографии Киселевой и Огородовой [93]. В качестве растворителя применяют свинцово-боратные или натрий-вольфраматные расплавы. Основу расчетов составляют термодинамические циклы, в которых присутствуют исследуемые фазы и вещества с известными термодинамическими свойствами.

Если изучаемое вещество не претерпевает фазовых превращений и не изменяет своего состава в интервале температур от комнатной до температуры опыта, то измерения проводят двумя способами (I и II), сопоставляя затем рассчитанные величины:

- (I) Образец, термостатированный при температуре опыта $T_{\text{оп}}$ (в случае свинцово-боратного расплава это, как правило, 970 или 973 К), сбрасывают в заведомо большое количество расплава, находящегося при той же температуре, что и образец; измеряемый тепловой эффект равен энтальпии растворения соединения в бесконечно большом количестве растворителя.
- (II) Проводят сброс образца при 298.15 К в пустую (а) или заполненную расплавом (б) ячейку при температуре опыта. В случае (а) тепловой эффект равен приращению энтальпии образца при его нагревании от 298.15 до $T_{\text{оп}}$; в случае (б) – сумме тепловых эффектов растворения и нагревания, т.е. $(H_{T_{\text{оп}}}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ} + \Delta_{\text{sol}} H_{T_{\text{оп}}}^{\circ})$.

Очевидно, что разность тепловых эффектов, измеряемых в случае (а) и (б) должна быть равна тепловому эффекту растворения, который непосредственно измеряется при сбросе нагретого образца в расплав. Тепловые эффекты, получаемые при разной постановке эксперимента, являются независимыми, что повышает статистическую значимость получаемых значений энтальпий растворения.

Если вещество претерпевает какие-либо фазовые или химические превращения при нагревании от 298.15 до температуры опыта, то измерения проводят только в варианте (б). В этом случае регистрируемое значение теплового эффекта $(H_{T_{\text{оп}}}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ} + \Delta_{\text{sol}} H_{T_{\text{оп}}}^{\circ})$ складывается из приращения энтальпии соединения при нагревании от 298.15 до $T_{\text{оп}}$, теплового эффекта его растворения в свинцово-боратном расплаве и тепловых эффектов, связанных с фазовыми и химическими превращениями соединения в этом температурном

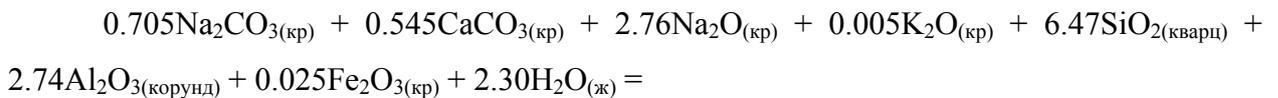
интервале. При изучении термодинамических свойств гидроалюмосиликатов возможен только такой способ постановки измерений, так как при нагревании изучаемые фазы теряют воду и углекислый газ, т.е. изменяют свой состав.

В таблице 2.7 приведены имеющиеся в литературе наиболее надежные термохимические данные для оксидов, гидроксидов и карбонатов, необходимые для расчета энтальпий образования гидроалюмосиликатов. Значения $(H_{T_{\text{он}}}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ} + \Delta_{\text{sol}}H_{T_{\text{он}}}^{\circ})$ для кварца и корунда рассчитаны с использованием справочных данных по приращению энтальпии $(H_{T_{\text{он}}}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ})$ [17] и энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H_{973}$ [94, 95], для остальных соединений – определены экспериментально в работах [96, 97].

Таблица 2.7 Термохимические данные для оксидов, гидроксидов и карбонатов, необходимые для расчета функций образования гидроалюмосиликатов

Соединение	$(H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}}H_{973})$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f H_{973}$, кДж·моль ⁻¹
Na ₂ O _(кр)	-111.8 ± 0.8 [96]	-414.8 ± 0.3 [17]
K ₂ O _(кр)	-193.7 ± 1.1 [96]	363.2 ± 2.1 [17]
Fe ₂ O _{3(кр)}	171.6 ± 1.9 [17, 98]	826.2 ± 1.3 [17]
Na ₂ CO _{3(кр)}	241.2 ± 0.8 [96]	-1129.2 ± 0.3 [17]
Al ₂ O _{3(корунд)}	107.38 ± 0.59 [17, 94]	-1675.7 ± 1.3 [17]
SiO _{2(кварц)}	39.43 ± 0.21 [17, 95]	-910.7 ± 1.0 [17]
CaO _(кр)	-21.78 ± 0.29 [17, 95]	-635.1 ± 0.9 [17]
CaCO _{3(кр)}	185.9 ± 1.8 [99]	1207.4 ± 1.3 [17]
H ₂ O _(ж)	40.9 ± 2.5 [100]	285.8 ± 0.1 [17]

В качестве примера обработки данных высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве ниже приведены реакции термохимического цикла и формулы для определения энтальпии образования природного канкринита из работы Огородовой и др. [23]. Для расчета энтальпии образования минерала канкринита использованы тепловые эффекты следующих реакций:



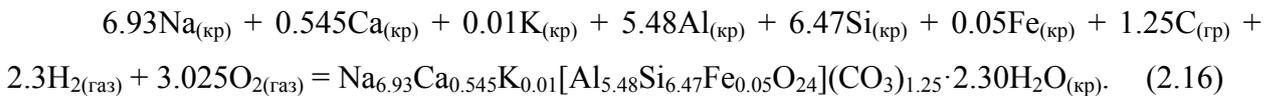


Комбинирование тепловых эффектов записанных выше процессов с учетом стехиометрических коэффициентов,

$$\Delta_f H_{298.15} = \sum_i \nu_i (H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{sol} H_{973})_i - (H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{sol} H_{973})_{КАН} \quad (2.14)$$

$$\Delta_f H_{298.15,КАН} = \Delta_f H_{298.15} + \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298.15,i}, \quad (2.15)$$

дает энтальпию реакции образования канкринита:



Погрешность значения энтальпии образования изучаемого соединения авторы [23] оценивали по закону накопления погрешностей:

$$\Delta^2 = \sum_i \Delta_{(\Delta, H_i)}^2, \quad (2.17)$$

где $\Delta_{(\Delta, H_i)}^2$ – квадраты погрешностей энтальпий реакций термохимического цикла, вычисленных при выбранном уровне доверительной вероятности (0.95). Этот способ оценки погрешностей тепловых эффектов реакций был принят и в настоящей работе.

2.3.2. Способы обработки результатов измерений теплоемкости

Экспериментальные методы определения теплоемкости принято подразделять на две группы [93, с. 5][101, с. 13]. В первую группу входят методы, связанные с периодическим вводом определенного количества теплоты в калориметр в изотермических или адиабатических условиях. При этом удается наиболее близко

подойти к состоянию равновесия и, тем самым, получить более точные значения C_p . Во второй группе методов используется принцип непрерывного нагревания калориметра, преимущественно в адиабатических условиях. Точность при этом снижается из-за наличия температурных градиентов. Этот метод позволяет исследовать вещества с высокой теплопроводностью.

Для определения теплоемкости в области низких температур обычно используют метод низкотемпературной АК, при средних и высоких температурах преобладающим является метод ДСК, при очень высоких температурах (до 2800 К) измерения проводят методом «сброса» (дроп-калориметрия) [93].

Методы АК и ДСК были использованы в этой работе, подробное описание методик измерений дано в третьей главе. Далее будут рассмотрены способы сглаживания экспериментальных значений теплоемкости от температуры и экстраполяции их в область высоких и низких температур.

Способы аппроксимации в настоящей работе предлагается делить на три группы.

– к первой группе относятся *уравнения, пригодные только для сглаживания* экспериментальных точек, т.е. не дающие возможности спрогнозировать поведение кривой хотя бы на несколько градусов, они работают только для интерполяции;

– ко второй относятся *уравнения с возможностью прогнозирования* поведения кривой $C_p - T$ либо в область высоких, либо в область низких температур.

– третью, и наиболее важную в данной работе, группу составляют *уравнения, по которым можно одновременно экстраполировать значения как в область высоких, так и в область низких температур.*

Следует отметить, что использование того или иного способа определяется целям и задачами каждого конкретного исследования. Для получения надежных значений термодинамических величин используют сглаживающие уравнения, что позволяет удалить сомнительные точки и снизить погрешность рассчитываемых свойств; для такого случая вид сглаживающей функции, как правило, не принципиален. Для других целей необходимо спрогнозировать поведение теплоемкости, скажем, при высоких температурах; в данном случае внимание виду аппроксимирующей функции уделяется особо. Далее способы рассмотрены более подробно с акцентом на прогнозирование поведения кривой $C_p - T$ за пределы экспериментального интервала температур.

2.3.2.1. Аппроксимация функции теплоемкости от температуры комбинацией ортонормированных функций

Гуревич и Хлюстов в 1979 г. [102] предложили использовать линейные комбинации ортонормированных функций для аппроксимации C_p для кварца; соответствующие выражения представлены ниже:

$$C_p = \sum_{i=0}^r k_i T^i, \quad (2.18)$$

$$C_p = \sum_{i=0}^r k_i \left[\ln\left(\frac{T}{A}\right) \right]^i, \quad (2.19)$$

$$C_p = \sum_{i=0}^r k_i \exp(-iA/T), \quad (2.20)$$

$$C_p = \sum_{i=0}^r k_i [1 - \exp(-AT)]^i. \quad (2.21)$$

В работе Варущенко с соавт. 1997 г. [103] для сглаживания теплоемкостей 1-бромперфтороктана использовали похожие степенные многочлены:

$$C_p = \sum_{i=0}^r k_i \left(\frac{T-A}{B} \right)^i, \quad (2.22)$$

$$C_p = \sum_{i=0}^r k_i \ln\left(\frac{T-A}{B}\right)^i. \quad (2.23)$$

В приведенных выше уравнениях A и B – масштабирующие коэффициенты, подбираемые эмпирически. Число слагаемых $(r + 1)$ в 2.18 – 2.23 выбирают так, чтобы с заданной степенью точности аппроксимировать точки; обычно оно варьируется в пределах от 9 до 18 [102, 104]. Указанные температурные ряды можно использовать в широком температурном интервале от 6 до 300 К [102] или до 350 К [104], но при отсутствии аномалий или физико-химических превращений; в противном случае, обычно, кривую разбивают на участки и сглаживают каждый интервал отдельно.

В работе [12] была продемонстрирована непригодность таких многочленов для экстраполяции; например, для ур. 2.21 в точке абсолютного нуля температур теплоемкость принимает отрицательное значение. Хотя авторы [102] именно с целью получения $C_p = 0$ при $T = 0$ и использует формулу 2.21. Однако расчет по оригинальным

данным (график на рисунке 2.8¹⁾) дает $C_p = -0.02 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при $T = 0 \text{ К}$. Кроме того, на расчетной зависимости имеется минимум $\sim 10 \text{ К}$, т.е. кривая описывает теплоемкость не корректно не только в экстраполированной области $0 - 6 \text{ К}$, но и в экспериментальной области $6 - 10 \text{ К}$.

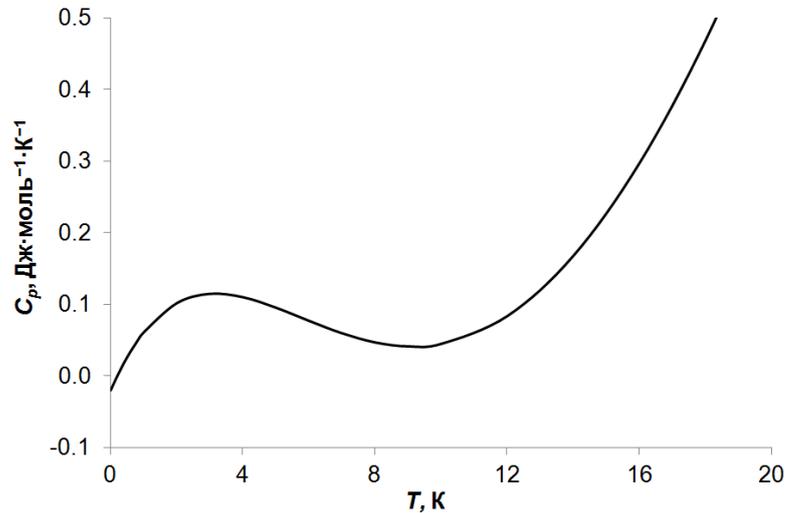


Рисунок 2.8. Зависимость теплоемкости от температуры для кварца [102]

Таким образом, уравнения 2.18 – 2.23 можно использовать только для промежуточных интерполяционных расчетов (например, чтобы рассчитать значения теплоемкости контейнера $C_{p(\text{контейнер})}$ и для $C_{p(\text{образец})} = C_{p(\text{контейнер+образец})} - C_{p(\text{контейнер})}$), либо для статистической обработки значений $C_{p(\text{образец})}$. Возможно, уравнение (2.21) можно использовать и для экстраполяции теплоемкости, если положить $i = 1, 2, 3, \dots, r$ и $k_i \geq 0$. При этом теплоемкость обратится в нуль при $T = 0 \text{ К}$, и $C_p = \sum_{i=1}^r k_i$ при $T \rightarrow \infty$, т.е. удастся получить удовлетворительное поведение функции на границах. Однако это предположения требует отдельного исследования.

Помимо указанных выше уравнений в литературе встречаются способы сглаживания сплайн-функциями [105]. Подробно останавливаться на них не будем, т.к. сплайн-функция – это множество отдельных полиномов с различными коэффициентами, каждый из которых используется на очень коротком интервале температур (несколько точек), и они не предназначены для экстраполяции.

¹⁾ Измерения теплоемкости в [102] провели для пустого и заполненного кварцем контейнера, каждый набор точек аппроксимировали зависимостью (2.21) и по разности получили вид зависимости (2.21) для SiO_2 , поэтому обычно приводимые экспериментальные значения теплоемкости на рисунке 2.8 не приведены.

2.3.2.2. Аппроксимация функции теплоемкости от температуры эмпирическими и полуэмпирическими полиномами

Очень часто экспериментальные значения теплоемкости кристаллических веществ (не имеющих фазовых переходов в исследуемой области) аппроксимируют эмпирическими уравнениями вида 2.24 – 2.27. Коэффициенты в полиномах не несут в себе физического смысла. Данные полиномы были предложены либо только для аппроксимации экспериментальных значений C_p (Майер и Келли [106], Хаас и Фишер [107]), либо для экстраполяции в область высоких температур (Холланд [108], Берман и Браун [109]). Стоит отметить, что экстраполяция возможна в предположении или экспериментально подтвержденном отсутствии фазовых переходов.

$$\text{Майер и Келли (1932 г.): } C_p = k_0 + k_1T + k_2T^{-2} \quad (k_2 \leq 0)^{1)}, \quad (2.24)$$

$$\text{Хаас и Фишер (1976 г.): } C_p = k_0 + k_1T + k_2T^{-2} + k_3T^2 + k_4T^{-0.5}, \quad (2.25)$$

$$\text{Холланд (1981 г.): } C_p = k_0 + k_1T + k_2T^{-2} + k_3T^{-0.5}, \quad (2.26)$$

$$\text{Берман и Браун (1985 г.): } C_p = k_0 + k_1T^{-2} + k_2T^{-0.5} + k_3T^{-3} \quad (k_1, k_2 \leq 0). \quad (2.27)$$

Позднее были предложены полуэмпирические уравнения [110], которые удовлетворяют граничному условию $C_p = 3Rn + (\alpha^2 V/\beta)T$. Например, полином Фей и Саксены (1987 г.) [111]:

$$C_p = 3Rn(1 + k_1T^{-1} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3}) + (\alpha^2 V/\beta)T, \quad (2.28)$$

где последний член авторы предлагают представить в линейном виде $A + BT$ (A и B – некоторые константы).

К достоинствам таких полиномов относится их простота, позволяющая использовать их в расчетах. Коэффициенты таких полиномов табулированы во многих справочниках [17]. Если температурный интервал довольно велик, так что аппроксимация с заданной точностью невозможна, то его разбивают на несколько интервалов (как правило, произвольно), и аппроксимируют каждый участок по отдельности. К недостаткам полиномов следует отнести некорректность прогнозирования значений в область ниже 300 К, и принципиальную неприменимость для экстраполяции к нулю кельвин [12].

¹⁾ В скобках указан критерий корректности аппроксимации

2.3.2.3. Линеаризация функции теплоемкости от температуры

В 1961 г. Крестов и Яцимирский [113] поставили задачу получить формулу, в которой бы зависимость между теплоемкостью и температурой была линейной. Известный к тому времени способ аппроксимации линейной комбинацией функций Дебая и Эйнштейна (см. далее), по заявлению авторов [113], «содержит много элементов произвола, так как для одного и того же вещества можно подобрать произвольное число линейных комбинаций». Авторы предлагают модифицировать закон «кубов» Дебая следующим образом:

$$\frac{C_V}{T^3} = A \left(1 - \frac{C_V}{3Rn} \right)^B, \quad (2.29)$$

где выражение в скобках – поправочный множитель, n – число атомов в формульной единице, A – константа в законе «кубов Дебая», B – эмпирический коэффициент.

В билогарифмических координатах зависимость 2.29 практически линейна для всех значений от 0 – 250 К. При этом вместо C_V авторы предлагают использовать C_p . Корректность такой замены требует доказательства, однако авторы [113] указывают, что она подтверждается большим числом обработанных данных, при этом, однако, не ссылаясь на литературные источники. О качестве аппроксимации и, что самое главное, экстраполяции таким способом (хотя бы грубо), авторы также не сообщают. На рисунке 2.9 представлены результаты аппроксимации экспериментальных значений $C_p - T$ для Са(ОН)₂ (взятых из [114]), выполненные в интервалах 80 – 330 К и 20 – 330 К. Для построения графиков $C_p - T$ после определения методом наименьших квадратов коэффициентов A и B (используя C_p вместо C_V) функция 2.29 была представлена в явном виде

$$T = A^{-1/3} \left(C_p^{-1/B} - \frac{C_p^{1-1/B}}{3Rn} \right)^{-B/3}. \quad (2.30)$$

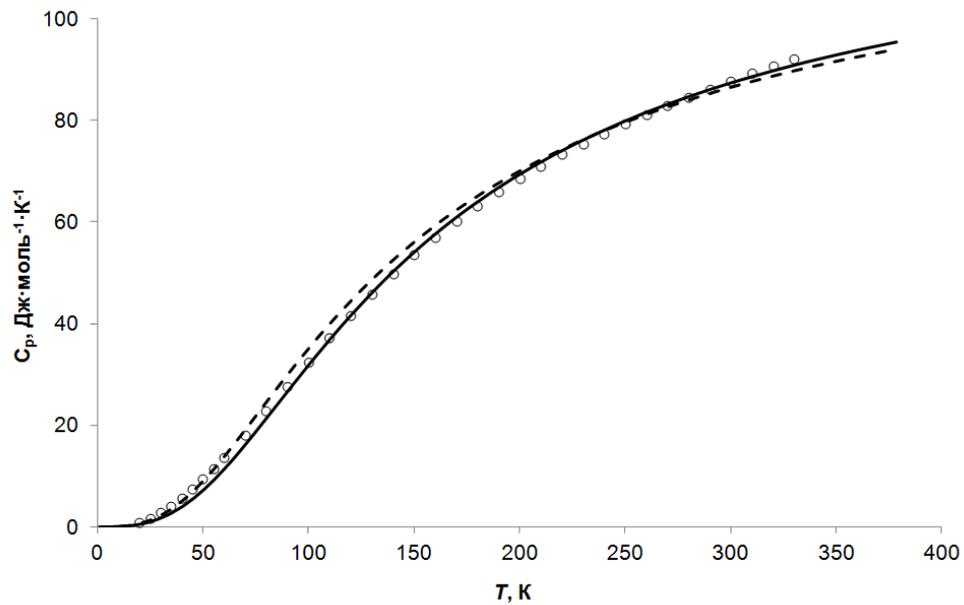


Рисунок 2.9. Зависимость теплоемкости от температуры для $\text{Ca}(\text{OH})_2$: *кружки* – экспериментальные сглаженные точки из [114], *сплошная линия* – аппроксимация точек по ур. 2.24 в интервале 80 – 330 К ($B = 2.504678$, $\ln A = -9.619106$, $3Rn = 124.71$), *штриховая линия* – аппроксимация точек по ур. 2.24 в интервале 20 – 330 К ($B = 2.809281$, $\ln A = -9.330186$).

В целом видно, что при экстраполяции по зависимости, полученной в 80 – 330 К, расчетные результаты C_p получаются заниженными выше ~ 300 К и ниже ~ 100 К. (Последнее также было отмечено в работе [115].) При экстраполяции по зависимости, полученной в 20 – 330 К, в область $\sim (70 - 250)$ К расчетные значения завышены относительно эксперимента, выше ~ 250 К – занижены. К недостаткам данного способа следует отнести «необычность» зависимости. В данном случае температура представляется функцией теплоемкости, что должно привести к серьезным затруднениям при последующих вычислениях и согласовании термодинамических функций. В научной литературе удалось найти только единичные примеры применения способа Крестова–Яцимирского [116].

2.3.2.4. Аппроксимация функции теплоемкости от температуры суммой функций Эйнштейна и Дебая

Для объяснения температурной зависимости теплоемкости кристаллических веществ при постоянном объеме с успехом были применены квантовый подход Эйнштейна (1907 г.) [117], ур. 2.31, и фоновый Дебая (1912 г.) [118], ур. 2.32:

$$C_V(T) = 3R \frac{(\theta_E/T)^2 e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} = 3RC_E(\theta_E/T), \quad (2.31)$$

$$C_V(T) = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.32)$$

где $\theta_E = h\nu/k_B$, $x = h\nu/k_B T$, $x_{\max} = h\nu_{\max}/k_B T = \theta_D/T$.

Записанные выше выражения применимы к изохорной теплоемкости. Однако, как оказалось, комбинации этих функций удовлетворительно описывают экспериментальные данные для изобарной теплоемкости. Многие исследователи первой половины XX в. (например, [119]), при отсутствии возможности измерить теплоемкость ниже ~ 50 К, прибегали к экстраполяции с использованием различных сумм функций теплоемкости Эйнштейна и Дебая. В первую очередь это обусловлено пренебрежимо малой разницей изобарной и изохорной теплоемкостей при $T < \sim 50$ К. Были попытки провести теоретическое обоснование количества слагаемых и величины характеристических частот. Например, Борн [120] показал, что для аппроксимации изохорной теплоемкости кристалла, состоящего из n атомов, (в области температур $T < \theta_D/50$) можно использовать сумму из $(n - 1)$ функций Эйнштейна и одной функции Дебая:

$$C_V(T) = C_D(\theta_D/T) + \sum_{i=1}^{n-1} C_E(\theta_{E_i}/T). \quad (2.33)$$

Впоследствии данный метод применяли для аппроксимации изобарной теплоемкости многих неорганических соединений [121, 122].

В работе Кинга и Келли 1961 г. [123] было предложено аппроксимировать значения C_p линейной комбинацией функций Дебая и Эйнштейна (ур. 2.34), при этом сумма $n_1 + n_2$ должна быть очень близка к числу атомов n в формульной единице.

$$C_V(T) = 3R[n_1 C_D(\theta_D/T) + n_2 C_E(\theta_E/T)]. \quad (2.34)$$

В 2013 г. Воронин и Куценок [12] предложили аппроксимировать теплоемкость линейной комбинацией только функций Эйнштейна:

$$C_p(T) = 3R \sum_{i=1}^r \tilde{a}_i \frac{(\tilde{\theta}_i/T)^2 e^{\tilde{\theta}_i/T}}{(e^{\tilde{\theta}_i/T} - 1)^2}, \quad (2.35)$$

где \tilde{a}_i и $\tilde{\theta}_i$ – варьируемые параметры, не имеющие в данном случае строго физического смысла. С помощью ряда (2.35) можно корректно экстраполировать теплоемкость в широком температурном интервале (от нуля кельвин до высоких температур), что отличает его от традиционно используемых функций.

Одним из достоинств такого подхода является также возможность аналитического интегрирования ур. 2.35, что позволяет получить выражения для расчета приращения энтальпии и абсолютной энтропии в аналитическом виде:

$$S_T - S_{T_0} = 3R \sum_{i=1}^n \tilde{a}_i \left[\frac{\tilde{\theta}_i/T}{e^{\tilde{\theta}_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\tilde{\theta}_i/T}) \right], \quad (2.36)$$

$$H_T - H_{T_0} = 3RT \sum_{i=1}^n \tilde{a}_i \frac{\tilde{\theta}_i/T}{e^{\tilde{\theta}_i/T} - 1}. \quad (2.37)$$

где T_0 – нижняя граница температурного интервала. Наличие таких аналитических зависимостей, в отличие от предложенных ранее, дает возможность непосредственно использовать их в современных базах данных для термодинамических расчетов.

К достоинствам данного подхода следует отнести и описание результатов измерений единой аналитической зависимостью во всем исследованном температурном интервале, а также корректное предельное поведение функции $C_p(T)$. В настоящее время в литературе есть только отдельные примеры применения такого метода аппроксимации результатов первичных измерений, но неясно, можно ли использовать данный способ описания для экстраполяции данных, полученных при $T > 80$ К, в область низких температур и оценки энтропии изучаемого соединений при 298.15 К. Проверка такой возможности является одной из задач настоящей работы.

2.3.2.5. Мультифрактальная модель теплоемкости

Обобщенное выражение теплоемкости любого твердого тела во фрактальной модели имеет вид [124]

$$C_V = 3D(D+1)k_B N_A n \left(\frac{T}{\theta_{\max}} \right)^{\theta/T} \int_0^{\theta/T} \frac{x^D}{e^x - 1} dx - 3Dk_B N_A n \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}, \quad (2.38)$$

где D – мультифрактальная размерность, θ_{\max} – характеристическая температура мультифрактального обобщения, остальные обозначения – см. ур. (2.32).

Интегрирование (2.31) приводит к следующему уравнению:

$$C_V = 3D(D+1)k_B N_A \gamma(D+1) \zeta(D+1) \left(\frac{T}{\theta_{\max}} \right)^D, \quad (2.39)$$

где $\gamma(D+1)$ – γ -функция, $\zeta(D+1)$ – ζ -функция Римана.

Значение D рассчитывают по экспериментальному графику температурной зависимости теплоемкости в бипологарифмических координатах в интервале $\sim(0 - 50)$ К. Согласно фрактальной модели теплоемкости, $D = 1$ соответствует цепочечной структуре, $D = 2$ – слоистой структуре и $D = 3$ – трехмерной структуре. Дробные значения D указывают на структуры «смешанного» типа: пространственно-слоистые, цепочечно-слоистые и др. Эти же цифры фигурируют в работе Тарасова [112] как показатели степени при температуре (T^n) вблизи 0 К у веществ с разной структурой: цепочечной ($n = 1$), слоистой ($n = 2$) и трехмерной ($n = 3$). В России фрактальные представления широко используются при интерпретации результатов измерений теплоемкости представителями московской (ИОНХ им. Н.С. Курнакова) и нижегородской (ННГУ им.Н.И.Лобачевского) термохимической школ.

Подводя итоги изложенному выше, можно сделать вывод, что несмотря на многообразие предложенных способов аппроксимации результатов измерений теплоемкости, они, строго говоря, пригодны только для интерполяции, поэтому разработка методов корректной экстраполяции значений теплоемкости за пределы интервала измерений на сегодняшний день остается актуальной задачей. Решение этой проблемы позволило бы увеличить объем термодинамической информации, получаемый из результатов измерений C_p методом АК от температуры кипения жидкого азота и методом ДСК. В первом случае нижняя граница интервала измерений связана с высокой стоимостью жидкого гелия, во втором – с принципиальной невозможностью измерений теплоемкости методом ДСК при температуре ниже 150 К.

2.4. Краткий обзор методов оценки абсолютной энтропии

Методы оценки термодинамических свойств веществ достаточно полно представлены в работах [125 – 128]. Для оценки абсолютной энтропии кристаллических соединений в настоящее время предложено несколько десятков различных способов; их можно условно разделить на корреляционные и аддитивные. Существующие корреляционные соотношения, в свою очередь, обычно делят на аналитические и сравнительные.

Аналитические корреляционные методы основаны на определенном математическом соотношении между физико-химическими свойствами исследуемого вещества; **сравнительные методы** предполагают построение функциональной зависимости между энтропией и какими-либо другими характеристиками однотипных веществ. Такое разбиение условно; любую функциональную зависимость можно представить в аналитическом виде, параметры которой будут характеризовать свойства группы подобных соединений, а не одного исследуемого. К собственно аналитическим методам принято относить методы Латимера, Герца, Истмена, Яцимирского–Крестова и Кауфмана. Формулы для расчета энтропии, а также значения абсолютных и относительных погрешностей оцениваемых величин даны в таблице 2.8.

Таблица 2.8 Аналитические методы оценки стандартной энтропии кристаллических веществ для двухатомного соединения состава K_xA_y (K – катион, A – анион) [127]

Метод	Формула для расчета S_{298}	Точность предсказания
Латимера	$S_{298} = 1.5R(\ln M_K + y \ln M_A) - 0.94(1 + y), x = 1$	$15 \div 50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Герца	$S_{298} = k_0(M/C_{p,298})^{1/3}$	20%
Келли	$S_{298} = 1.5Rx \ln M_K + 1.5R(0.167C_{p,298} - x) \ln M_A + (x + y)k_0$	$4 \div 17 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Истмена	$S_{298} = 1.5R \ln(MV^{2/3}/T_m) + k_0$	20%
Яцимирского– Крестова	$S_{298} = xS_K^r + yS_A^r - \frac{U_{298}}{k_1U_{298} + k_2}$	$4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Васильева	$S_{298} = xS_K^r + yS_A^r - k_1(x + y)$	$4 \div 13 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Кауфмана	$S_{298} = S_{\text{Кол}}(\theta_K/298) + 10^{-4}U_{\text{Кол}}(\theta_A/298) + S_{\text{Кол}}(\theta_K/298) + 10^{-4}U_{\text{Кол}}(\theta_A/298)$	$5 \div 10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

где M_K и M_A – атомные массы катиона и аниона, соответственно, k_0 – эмпирическая или полуэмпирическая константа, ρ – плотность соединения, S_K^r и S_A^r – энтропия соответственно газообразного катиона и аниона при стандартных условиях, U_{298} – энергия кристаллической решетки, $S_{\text{Кол}}$ и $U_{\text{Кол}}$ – колебательные энтропия и энергия по Дебаю, θ_K , θ_A – «парциальные» характеристические температуры компонентов А и В, k_1 , k_2 , – некоторые константы.

Как видно из табл. 2.8, аналитические методы оценки абсолютной энтропии характеризуются невысокой точностью. Это связано, в первую очередь, с их универсальностью: используя вполне доступные фундаментальные характеристики вещества (M , T_m , $C_{p,298}$) и ограниченное число констант, удается описать свойства обширного круга соединений. Повысить точность оценки можно, введя в модель более сложные физико-химические параметры (энергию кристаллической решетки, температуру Дебая), либо сузив класс рассматриваемых веществ (метод Латимера работает для галогенидов, Келли – для оксидов и сульфидов металлов).

Сравнительные методы определения энтропии основаны на построении аналитической зависимости, в которой энтропия нескольких однотипных соединений рассматривают как функции какого-либо другого свойства этих веществ. Краткая сводка сравнительных методов приведена в табл. 2.9.

Таблица 2.9 Сравнительные методы оценки стандартной энтропии кристаллических веществ K_xA_y (К – катион, А – анион) [127]

Метод	Формула для расчета S_{298}	Точность предсказания, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Филиппина	$S_{298} = k_1(2\lg M - \lg \rho) + k_2$	5
Туркдогана–Пирсона	$S_{298} = k_1 V^{k_2}$	4 ÷ 13
Веннера*	$S_{298} = k_1 \lg M + k_2$	12 ÷ 16
Тредвелла–Модерли	$S_{298} = k_1(\ln M_K + k_0 \ln M_A) + k_2$	8 ÷ 16
Карапетьянца*	$S_{298} = k_1 + k_2 C_{p,298}$	2
Дрозина	$S_{298} = S_K(x + y \ln N_A / \ln N_K) + k_1$	4 ÷ 8

* не выполняется для галогенидов и сульфатов щелочных металлов

Обозначения, принятые в табл. 2.9, аналогичны табл. 2.8; помимо них использованы также N_A , N_K – сумма главных квантовых чисел катиона и аниона; S_K –

энтропия катиона в твердом соединении, k_1 и k_2 – эмпирические константы для ряда подобных соединений.

Как видно из табл. 2.9, сравнительные методы позволяют предсказывать значения энтропии при 298.15 К с большей точностью, чем аналитические. Это связано, в первую очередь, с тем, что при расчете параметров k_i используют значение энтропии одноподобных веществ. При этом необходимо располагать информацией о свойствах как минимум двух соединений этого ряда. Достоверность прогноза в этом случае сильно зависит от точности «опорных» величин. Общим недостатком представленных выше корреляционных методов является невозможность предсказания температурной зависимости энтропии интересующих фаз.

Аддитивные методы. В основе всех предложенных к настоящему времени аддитивных схем лежит постулат о том, что энтропия соединения есть сумма энтропий составляющих его инкрементов. Отличие одних схем от других заключается в выборе этих структурных элементов. В схеме Латимера [125] инкременты энтропии S_{ik} катионов не зависят от их валентного состояния и являются постоянными во всех химических соединениях, а S_{ia} анионов – различны в зависимости от формальной величины заряда положительного иона. При вычислении энтропии сложных кислородных соединений Латимер рекомендовал выделить ионную группировку и катион с учетом валентного состояния элементов в молекуле соединения. Например, для расчета $S_{298}^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ молекулу оксида железа целесообразно представить как $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ и суммировать инкременты энтропии катиона Fe^{2+} и аниона $(\text{FeO}_2)^{2-}$. Основным недостатком данного способа оценки энтропии является, во-первых, отсутствие табулированных значений S_i многих комплексных отрицательных ионов, во-вторых, неоднозначность выбора инкрементов. В методе Келли [125] каждому иону, в зависимости от его заряда, приписывают определенное значение энтропии, Горбунов [127] предложил приписывать постоянный инкремент энтропии твердым оксидам, образующим интересующее химическое соединение. Относительная точность методов Латимера и Келли составляет $\pm 7.5\%$ и $\pm 5.5\%$, соответственно. Точность метода Горбунова, в среднем, около $5 \div 15 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Почти все аддитивные методы имеют следующие недостатки:

- 1) значения инкрементов рассчитаны только при одной температуре 298.15 К;
- 2) аддитивные схемы обычно не позволяют оценить значение энтропии различных кристаллических модификаций одного и того же вещества.

Метод Мостафы [129, 130]. Этот метод был предложен в конце XX в. и сейчас широко используется при оценке теплоемкости, энтальпии и энергии Гиббса образования различных соединений при температуре выше комнатной. При построении инкрементной схемы для теплоемкости и энергии Гиббса образования автор использовал справочные данные для более чем 600 неорганических соединений, для энтальпии образования использовано около тысячи веществ.

Оценка энтальпии и энергии Гиббса возможно только при 298 К, средние ошибки при этом составляют 2.57 и 2.60%, соответственно. Чем больше анионов, катионов или лигандов входит в состав соединения, тем точнее предсказание. Что касается теплоемкости, то одним из несомненных достоинств данной схемы является возможность оценки в широком интервале температур выше комнатной. По заявлению самого автора, метод дает приемлемую точность почти во всем заявленном температурном интервале. Средняя ошибка в определении теплоемкости при 298 К составила 3.18%. Оба метода не подходят для оценки термодинамических характеристик металлических твердых растворов, сплавов и подобных соединений (карбидов, гидридов и др.).

Автором не предложены способы оценки абсолютной энтропии, поэтому возможна только косвенная ее оценка (по разности энергии и энтальпии образования). Для расчета абсолютной энтропии приходится дополнительно использовать сведения об энтропиях составляющих веществ, что вносит дополнительную ошибку.

2.5. Выводы по результатам обзора литературных данных

Подводя итоги обзору литературы о термодинамических свойствах твердых фаз, участвующих в процессе Байера, можно сделать следующие заключения.

1. В качестве ключевых многокомпонентных фаз, представляющих интерес с точки зрения расчетов равновесий и разработки новых методов оценки значений термодинамических свойств гидроалюмосиликатов, можно выделить гидроалюминат натрия, гидрокалюмит (соль Фриделя) и канкринит.

2. Для гидроалюмината натрия в литературе отсутствуют данные о методике синтеза чистого соединения. Во всех указанных выше работах, даже тех, где проводились рентгеновские (РФА и РСА) исследования соединений, использовали загрязненные образцы, на что указывают сами авторы. Отсутствует информация о значениях $C_{p,298.15}$, $S_{298.15}$ и $\Delta_f H_{298.15}$, единственное известное значение $\Delta_f G_{298.15}$ требует проверки. В связи с этим одной из задач настоящего исследования должно стать получение однофазного образца, его анализ и определение термодинамических свойств.

3. В литературе есть несколько работ, в которых представлены термодинамические свойства гидрокалюмита. Достоверно определенными можно считать значения $\Delta_f H_{298.15}$ (получено экспериментально) и $\Delta_f G_{298.15}$ (рассчитано из констант равновесия, данные разных авторов согласуются); значения $C_{p,298.15}$ и $S_{298.15}$ получены из оценок значительно (более чем на 60 Дж·моль⁻¹·К⁻¹) различаются у разных авторов.

4. Термодинамические свойства натриевых и кальциевых канкринитов, необходимые для моделирования процессов доизвлечения натрия из красного шлама, в литературе представлены фрагментарно.

5. Следует проверить возможность расчета значений энтропий при 298.15 К по результатам аппроксимации результатов измерений теплоемкости в ограниченном интервале температур (от температуры кипения жидкого азота и от нижнего предела работы дифференциальных сканирующих калориметров).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Получение соединений

3.1.1. Гидроалюминат натрия

Для синтеза использовали NaOH (MERCK, «ч.д.а.») и алюминиевый порошок (ПА, «х.ч.»).

Синтез проводили при 345 К в инертной атмосфере кристаллизацией из пересыщенного раствора [131]. При выборе концентрации раствора ориентировались на данные работы [36]. К раствору NaOH при постоянном перемешивании порциями добавляли порошок алюминия и перемешивали реакцию смесь на магнитной мешалке до полного растворения алюминия (около часа). Полученную белую суспензию дополнительно выдерживали при указанной температуре в течение 12 ч. Осадок отделяли от маточного раствора декантацией и промывали абсолютированным этанолом на фильтре Шотта. Для удаления примесей из препарата, его выдерживали в спирте не менее 3 ч после промывания. Полученный белый порошок сушили при комнатной температуре и остаточном давлении в системе приблизительно 10 Па. Хранили в герметичном контейнере в эксикаторе над хлоридом кальция.

Идентификацию продукта проводили методами РФА, РЭМ, ИКС, РС, ТГА и потенциометрии.

3.1.2. Гидрокалюмит

Синтез проводили по методике, предложенной в работах [19, 70]. Исходными веществами были CaCO₃ («х.ч.»), Al₂O₃ («ос.ч.») и CaCl₂ («ч.д.а.») [132].

Алюминат кальция Ca₃Al₂O₆ синтезировали отжигом спрессованных таблеток из CaCO₃ и Al₂O₃ (мольное соотношение 3:1) при 1470 – 1670 К на платиновых лодочках. Смесь несколько раз перетирали и повторно спрессовывали; суммарное время отжига составило три дня. Отсутствие не прореагировавших исходных веществ подтверждали рентгенографически по карточке PDF 38-1429.

Для предотвращения замещения хлорид-иона на гидроксид-ион использовали 25%-ый мольный избыток CaCl₂. Растворяли CaCl₂ (1.023 г) в воде (31 мл) и при постоянном перемешивании порциями добавляли синтезированный Ca₃Al₂O₆ (2 г). Реакционную смесь выдерживали при постоянном перемешивании при 321 ± 1 К в течение трех дней в инертной атмосфере. Осадок промывали охлажденной водой и абсолютированным спиртом и сушили в эксикаторе над CaCl₂.

Анализ продукта проводили методами РЭМ, РФА, ИКС, ТГА, СТА-МС и гравиметрии.

3.1.3. Бескальциевый канкринит

Бескальциевый карбонатный канкринит синтезировали в гидротермальных условиях [133] по методике Буля, приведенной в работе [134]. Реагентами служили каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ («х.ч.»), NaOH (МЕРСК, «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. Для подтверждения идентичности синтезированных образцов продукт каждого синтеза не смешивали с другими и исследовали независимо с помощью методов РЭМ, РСМА, ТГА-ИК, ИКС и РФА.

3.1.4. Кальциевый канкринит

Природный канкринит Хибино-Ловозерского комплекса (Кольский полуостров, Россия) был предоставлен сотрудниками Геологического факультета МГУ. Образец является минералом. Визуально канкринит имеет бледно-желтый цвет с небольшими включениями черного цвета (см. рисунок 3.1). Для проведения всех экспериментов и анализов горную породу разбивали на мелкие кусочки, под микроскопом отделяли примесные черные включения (фаза, содержащая до 20% железа, 4% марганца и др. по данным РСМА), а затем уже очищенную пробу перетирали в агатовой ступке.

Состав и структуру соединения определяли с помощью методов РЭМ, РСМА, ТГА-ИК, ИКС и РФА.



Рисунок 3.1. Фотография природного канкринита (Ловозерский массив, Кольский полуостров)

3.2. Методы анализа соединений

3.2.1. Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы образцов получали на автоматическом порошковом дифрактометре STOE STADI P при комнатной температуре ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $2\theta = 5 - 90^\circ$, шаг 0.03° , $3 \text{ с} \cdot \text{тчк}^{-1}$)¹⁾. Фазовый состав определяли с использованием порошковой базы данных ICDD PDF-2. Обработку данных вели в программном комплексе STOE WinXPOW. Индицирование проводили по алгоритмам TREOR [135] или DICVOL [136].

3.2.2. Инфракрасная спектроскопия

Спектры снимали на воздухе на приборе BRUKER Tensor 27 в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} при комнатной температуре. Для гидроалюмината натрия и гидрокальюмита измерения проводили в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, спектры канкринитов Na-КАН и Ca-КАН регистрировали в режиме пропускания (таблетки с KBr).

¹⁾ Для съемки гидроалюмината натрия порошок помещали между полимерными рентгеноаморфными пленками без доступа воздуха.

3.2.3. Потенциометрия

Измерения проводили с помощью электродов производства НПО ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА: Na^+ -селективного стеклянного ЭЛИС-112Na и хлорсеребряного с загущенным KCl ЭСр-10108. Сопротивление СГ-ИСЭ составляло не более 50 мОм, а Na^+ -ИСЭ – не более 200 мОм. В опытах использовали деионизованную дистиллированную воду ($\lambda = 0.2$ мкСм/см). Калибровочную кривую строили по растворам NaCl (10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} М, $V = 50$ мл) с 1 мл буферного раствора (200 г NH_4Cl и 50 мл ~25% раствора NH_3 довели до 1 л). Измерения ЭДС ячейки осуществляли при комнатной температуре с помощью иономера «Мультитест ИПЛ 103» производства ООО НПП «Семико» с точностью ± 0.1 мВ. Входное электросопротивление прибора было не ниже 10^{12} Ом.

3.2.4. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Микрофотографии образцов получали на сканирующем электронном микроскопе JOL JSM-6490LV фирмы JEOL. Соотношение Na/Al/Si в канкрините определяли с использованием энергодисперсионной приставки INCA Energy 350 Premium с кремниевым детектором. Съемку проводили на рабочем расстоянии 10 мм при напряжении 30 кВ в режиме «all-elements».

3.2.5. Гравиметрия

Содержание хлора в гидрокальюмите определяли гравиметрически по стандартной методике с осаждением AgCl [137, с. 79].

Для термоаналитических исследований образцы взвешивали на аналитических весах A&D GH-202 с точностью 10^{-2} мг.

3.2.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Измерения проводили на приборе NETZSCH DSC 204 F1. Измерительную систему калибровали согласно норме ISO 11357-1 по температурам и энтальпиям фазовых переходов эталонных веществ (C_6H_{12} , Hg, Ga, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, KNO_3 , In, Sn, Bi, CsCl; чистота 99.99%). Образцы массой 5 – 20 мг анализировали в завальцованных алюминиевых тиглях ($V = 40$ мм³, $d = 6$ мм) с проколотой крышкой со скоростью 10 К·мин⁻¹; скорость потока газа (осушенный аргон, 99.993 об.%) составляла 20 мл·мин⁻¹. Температурный интервал

составлял 300 – 770 и 223 – 873 К для гидроалюмината натрия и гидрокалюмита, соответственно. Результаты обрабатывали с помощью программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis согласно норме ISO 11357-1.

3.2.7. Термогравиметрический анализ

Кривые ТГА получали на термоаналитических весах марки NETZSCH TG 209 F1. Измерительную систему калибровали по температурам фазовых переходов стандартных веществ (In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag; чистота 99.99%). Система была также протестирована на стандарте $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, величина ошибки в определении потери массы не превышает 0.1% во всем температурном интервале. Масса навески, тигли, скорость нагревания и скорость потока аргона¹⁾ аналогичны использованным в методе ДСК. Температурный интервал измерений гидроалюмината натрия составлял 310 – 970 К, для гидрокалюмита 303 – 1273 К. Экспериментальные данные обрабатывали согласно норме ISO 11358 в программном пакете NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

3.2.8. Синхронный термический анализ с масс-спектрометрией отходящих газов

Газы, выделяющиеся при нагревании гидрокалюмита, анализировали на приборе NETZSCH STA 409 PC с подключенным квадрупольным масс-спектрометром NETZSCH QMS 403 C. Образцы массой 5 мг нагревали в алундовых тиглях в интервале 293 – 1473 К со скоростью 10 К·мин⁻¹ в потоке (30 мл·мин⁻¹) синтетического воздуха (99.995 об.%).

3.2.9. Термогравиметрический анализ с инфракрасной спектроскопией отходящих газов

ТГА-ИК образцов Na-КАН и Ca-КАН проводили на приборе STA Jupiter 449 C фирмы NETZSCH. Навески канкринитов массой 20 – 40 мг помещали в платиновые тигли и нагревали со скоростью 10 К·мин⁻¹ в потоке осушенного аргона (20 мл·мин⁻¹) в интервале температур 313 – 1673 К. Анализ выделяющихся газов проводили с помощью сопряженного ИК Фурье спектрометра BRUKER Tensor 27. Спектры поглощения регистрировали в диапазоне 700 – 4000 см⁻¹, где выполнялась линейная зависимость мощности ИК-излучения (излучатель Globar) и чувствительности приемника (МСТ D315) от длины волны. Регистрация одного спектра с разрешением 1 см⁻¹ занимала 12 с, за

¹⁾ Для гидроалюмината натрия измерения проводили при скорости инертного газа 60 мл·мин⁻¹. Предварительные исследования показали, что при меньших значениях скорости потока кинетика дегидратации существенно зависит от ее величины [168].

которые проводилось 32 сканирования. В качестве характеристической частоты для CO_2 использовали полосу поглощения в области $2367 - 2355 \text{ см}^{-1}$.

3.3. Методы измерения термодинамических свойств кристаллических фаз

3.3.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Теплоемкость гидроалюмината натрия и гидрокальюмита измеряли на приборе NETZSCH DSC 204 F1. Калибровка, скорость нагревания и скорость потока аргона те же, что и в п. 3.2.6. 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 – $177 - 287 \text{ К}$, для гидроклюмита $150 - 250 \text{ К}^1$. Масса образцов составляла $5 - 20 \text{ мг}$. 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. Данные обрабатывали в программном пакете NETZSCH Proteus Thermal Analysis согласно нормам ISO 11357-1 и ASTM E 1269-05.

Фотография прибора и ячейки для измерений представлены на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2. Внешний прибора ДСК (а) и ячейки (б) для измерений теплоемкости

¹⁾ Поскольку эксперименты на порошкообразных образцах соли Фриделя не привели к воспроизводимым результатам, образцы прессовали в таблетки цилиндрической формы ($d = 5 \text{ мм}$) под давлением около 10 бар . По данным РФА и ТГА разрушения образцов при этом не происходило (дифрактограммы и кривые ТГА таблеток идентичны таковым для порошкообразных образцов).

3.3.2. Низкотемпературная адиабатическая калориметрия

Зависимость теплоемкости от температуры для Na-КАН и Са-КАН измеряли методом АК на автоматизированной установке, описанной в работах [103] и [138]. Установка состоит из вакуумного адиабатического калориметра, контролирующей системы и персонального компьютера. Температуру калориметра 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 [139] 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. Схема измерительной ячейки представлены на рисунке 3.3.

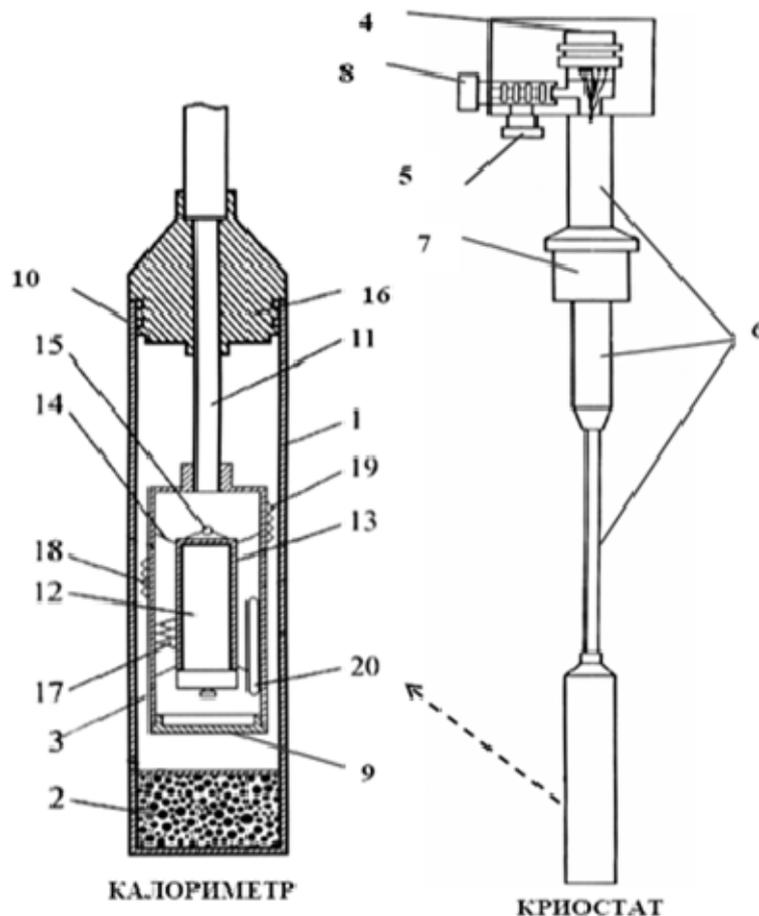


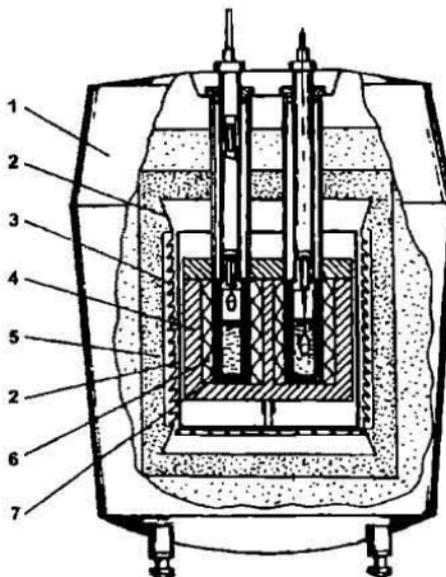
Рисунок 3.3. Схема ячейки и калориметра для измерения теплоемкости: 1 – вакуумная рубашка; 2 – угольный адсорбер; 3 – адиабатическая оболочка с нагревателем; 4 – разъем-розетка; 5 – разъем для подключения к вакуумному насосу; 6 – стальные трубки; 7 – гайка и резиновый уплотнитель для закрепления криостата в горловине сосуда Дьюара; 8 – вентиль для откачки криостата; 9 – дополнительный радиационный экран; 10 – резьба для крепежа и герметизации вакуумной рубашки с помощью пасты КПТ-8; 11 –

текстолитовая трубка; 12 – титановый контейнер; 13 – медная муфта-гильза с нагревателем; 14 – нейлоновые нити; 15 – отверстие для стальной иглы, используемой для фиксации гильзы в адиабатической оболочке при смене контейнера; 16 – втулка для крепежа калориметра и вакуумной рубашки к криостату; 17 – четырехспайная термопара (Cu+0.1%Fe)/хромель; 18 – дополнительная трехспайная термопара; 19 – дополнительный манганиновый нагреватель; 20 – железо-родиевый термометр сопротивления

3.3.3. Высокотемпературная калориметрия растворения в расплаве

Определение энтальпии образования Na-КАН проводили на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре типа Тиана-Кальве SETARAM. Таблетки канкринита массой 3 – 18 мг сбрасывали в расплав-растворитель $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ при 973 К, и измеряли суммарную теплоту процесса нагревания и растворения ($H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}}H_{973}$). Масса растворителя составляла 30 – 35 г, так что соотношение Na-КАН/расплав-растворитель соответствовало предельно разбавленному раствору, энтальпия смешения которого близка к нулю. Систему калибровали с помощью стандартного вещества (Pt, точность 1.5%), необходимые термодимические данные для которой брали из справочника [17].

Ячейка для измерений представлена на рисунке 3.4.



1 – микрокалориметр; 2 – металлические температурные экраны; 3 – нагреватель; 4 – массивный блок; 5 – кирпичная печь; 6 – термопары; 7 – рабочие ячейки

Рисунок 3.4. Схема ячейки для измерения энтальпии растворения

3.4. Обработка результатов эксперимента

3.4.1. Использование комбинаций функций Эйнштейна для аппроксимации зависимости теплоемкости от температуры

Результаты измерений теплоемкости при разных температурах, полученные методами АК или ДСК, аппроксимировали комбинацией функций теплоемкости Эйнштейна [12] по уравнению 2.35. При аппроксимации данных АК использовали все экспериментальные точки, для ДСК аппроксимировали сглаженные точки с шагом 10 К. Обработку данных проводили по методу наименьших квадратов с использованием программного обеспечения, разработанного в лаборатории химической термодинамики МГУ.

Аппроксимирующие коэффициенты вычисляли при минимизации функции 3.1, представляющей собой взвешенную сумму квадратов абсолютных отклонений между рассчитанными и измеренными значениями теплоемкости:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N w_j \left[C_p(T_j) - \sum_{i=1}^k \tilde{a}_i C_E \left(\frac{\tilde{\theta}_i}{T_j} \right) \right]^2, \quad (3.1)$$

где N – число экспериментальных точек, w_j – весовые множители.

Энтропию вещества вычисляли с помощью соотношения:

$$S(T) = \sum_i \tilde{a}_i S_E(x), \quad (3.2)$$

где $S_E(x) = 3R \left(\frac{x}{\exp(x)-1} - \ln[1 - \exp(-x)] \right)$, $x = \frac{\tilde{\theta}}{T}$.

В записанных выше формулах коэффициенты \tilde{a}_i – безразмерные, $\tilde{\theta}_i$ имеет размерность температуры (К).

3.4.2. Расчет погрешностей измерений и параметров аппроксимирующих зависимостей

При расчете погрешности измерений потери массы (ТГА), тепловых эффектов и теплоемкостей (ДСК), содержания элементов (потенциометрия), высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве и др. обрабатывали результаты 3 – 7 независимых испытаний и рассчитывали доверительный интервал для вероятности 0.95 по формуле

$$\Delta x_{cl} = t_{an} \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - x)^2}{n(n-1)}}, \quad (3.3)$$

где t_{an} – коэффициент Стьюдента.

Как правило, измерения методом АК проводят минимум два раза на одной и той же пробе образца, и, в случае достаточной воспроизводимости результатов, ограничиваются этим. Если же результаты превышают ошибку эксперимента (что часто наблюдается при исследовании органических соединений), то проводят необходимое количество повторных экспериментов, добиваясь достаточной воспроизводимости. В настоящей работе помимо инструментальной ошибки при подсчете общей погрешности также учитывали ошибку в определении чистоты образца.

Расчет погрешностей коэффициентов при аппроксимации теплоемкости производился следующим образом. После вычисления аппроксимирующих коэффициентов вычисляли матрицу \mathbf{A} по формуле

$$\alpha_{ij} = \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sigma_k^2} \frac{\partial y(T_k, \beta)}{\partial \beta_i} \frac{\partial y(T_k, \beta)}{\partial \beta_j}, \quad (3.4)$$

где β – аппроксимирующие коэффициенты $(\tilde{\alpha}_i, \tilde{\theta}_i)$, а y – аппроксимирующая функция

$$y = \sum \tilde{\alpha}_i C_E(x), \quad (3.5)$$

$$\sigma_k = C_p(T) - y_k, \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial y(T_k, \beta)}{\partial \tilde{\alpha}_i} = 3Rx^2 \frac{\exp(x)}{[\exp(x)-1]^2}, \quad x = \frac{\tilde{\theta}_i}{T}, \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial y(T_k, \beta)}{\partial \tilde{\theta}_j} = \frac{3\tilde{\alpha}_j Rx \exp(x)}{T[\exp(x)-1]^2} \left[2 + x - \frac{2x \exp(x)}{\exp(x)-1} \right], \quad x = \frac{\tilde{\theta}_j}{T}. \quad (3.8)$$

Затем вычисляли ковариационную матрицу $\mathbf{C} = \mathbf{A}^{-1}$. Квадраты погрешностей аппроксимирующих коэффициентов равны удвоенным значениям диагональных элементов матрицы \mathbf{C} [140, 141].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Гидроалюминат натрия

4.1.1. Идентификация соединения

Предварительные исследования, проведенные методом РФА, показали, что продукт синтеза, не выдержанный в спирте, не является однофазным и, помимо целевого соединения, содержит примесь карбоната натрия (PDF 19-1130) и рентгеноаморфной фазы. Вероятно, из-за сильнощелочной среды часть гидроксида натрия остается адсорбированной на образце и на воздухе переходит в карбонат. Кроме того, было установлено, что наличие смазки для крепления образца при проведении дифракционных исследований может привести к появлению рентгеноаморфной фазы. В связи с вышесказанным для очистки препарата его выдерживали в спирте и проводили съемку в специальных условиях.

Согласно результатам РФА, ТГА и ДСК, выдерживание образца в спирте (3 – 36 ч) не приводит к разложению целевого продукта и позволяет полностью избавиться от указанных примесей. Дифрактограмма полученного таким образом гидроалюмината натрия идентична карточке PDF 44-430 [50], рефлексы примесей отсутствуют (рисунок 4.1).

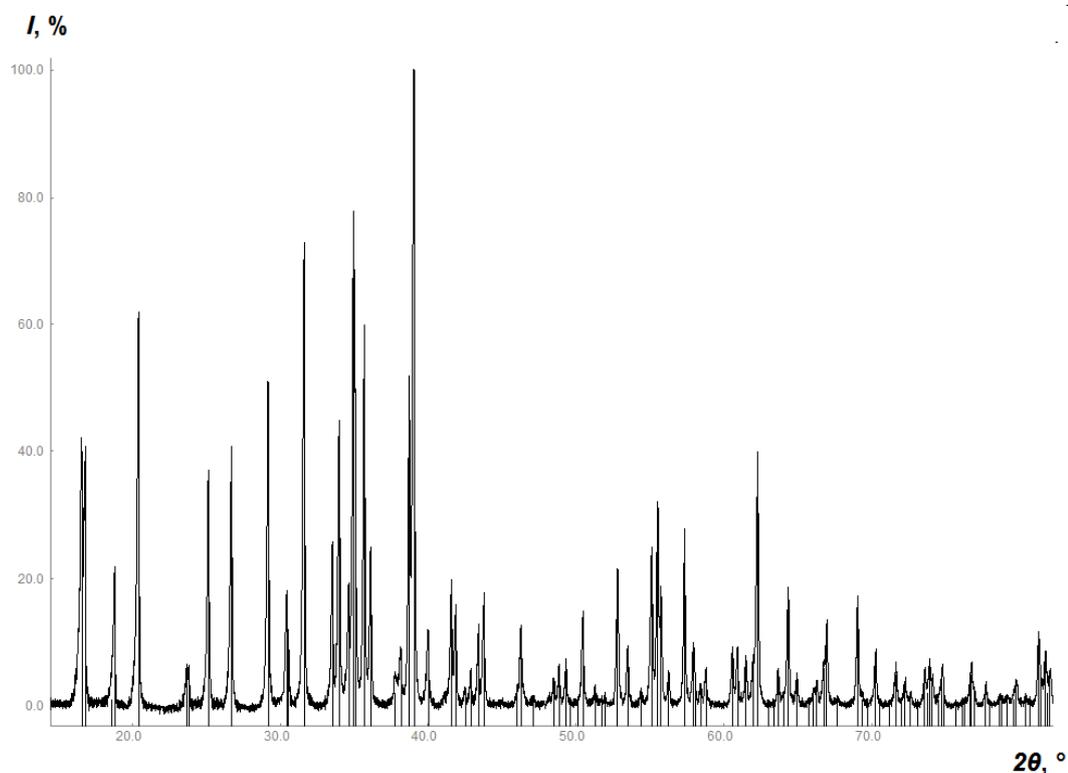


Рисунок 4.1 Дифрактограмма гидроалюмината натрия и набор рефлексов для $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (карточка PDF 44-430 [50])

Из дифракционных данных были рассчитаны параметры элементарной ячейки гидроалюмината натрия (пространственная группа $P-42_1m$): $a = 10.5314(13) \text{ \AA}$, $c = 5.3356(9) \text{ \AA}$, $V = 591.8 \text{ \AA}^3$ (FOM = 57.8). Полученные значения хорошо согласуются с результатами структурных исследований из работ [50] (PDF 44-430) и [51] (PDF 48-289) (см. таблицу 2.4).

Микрофотографии синтезированного гидроалюмината натрия приведены на рисунке 4.2. Частицы поликристаллического образца имеют вытянутую форму и объединены в агломераты размером около 10 мкм.

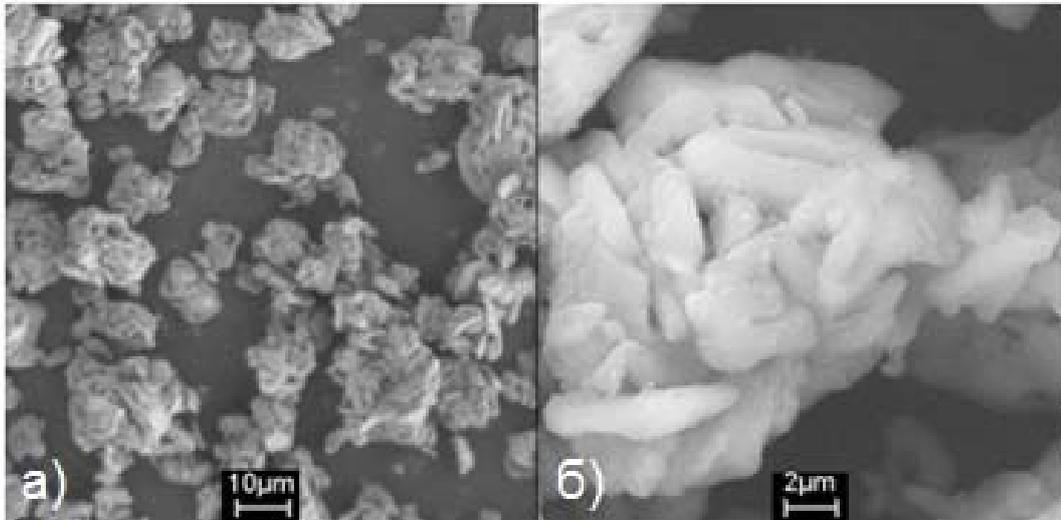


Рисунок 4.2 Микрофотографии гидроалюмината натрия при увеличении в а) 1000 и б) 5000 раз

ИК спектр кристаллогидрата приведен на рисунке 4.3.

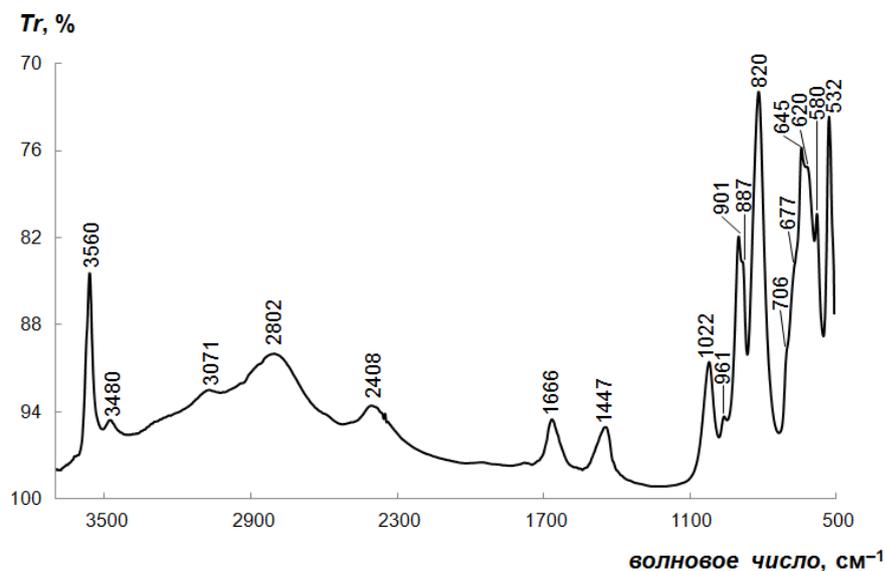


Рисунок 4.3. ИК спектр гидроалюмината натрия

Полученный ИК спектр согласуется с данными, приведенными в работах [35, 142], но значительно отличается от спектров из работ Вотлинг [53, 143]. Состав продукта в последних работах не соответствует заявленному, что также подтверждается присутствием примесей, определенных методом РФА. В соединении $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ алюминий находится в тетраэдрическом окружении, в отличие от других гидроалюминатов натрия и гидроксидов алюминия, где $\text{KЧ}(\text{Al}) = 6$ [53, 143]. Колебаниям тетраэдров AlO_4 соответствуют следующие полосы поглощения в ИК спектрах: 830 и 540 см^{-1} [53], 915, 835 и 537 см^{-1} [35] и 820 см^{-1} [142]. Полосы поглощения AlO_6 : 730, 680 и 560 см^{-1} [35, 53, 142, 143]. На ИК спектре синтезированного нами продукта наиболее интенсивная полоса поглощения 820 см^{-1} ; полосы, характерные для AlO_6 , на спектре отсутствуют.

На рисунке 4.4 приведен рамановский спектр синтезированного гидроалюмината. Наиболее интенсивная полоса 443 см^{-1} соответствует колебаниям AlO_4 [53]. Также, как и в случае ИК спектра (см. выше), рамановский спектр отличается от спектров, описанных в работах [53, 143].

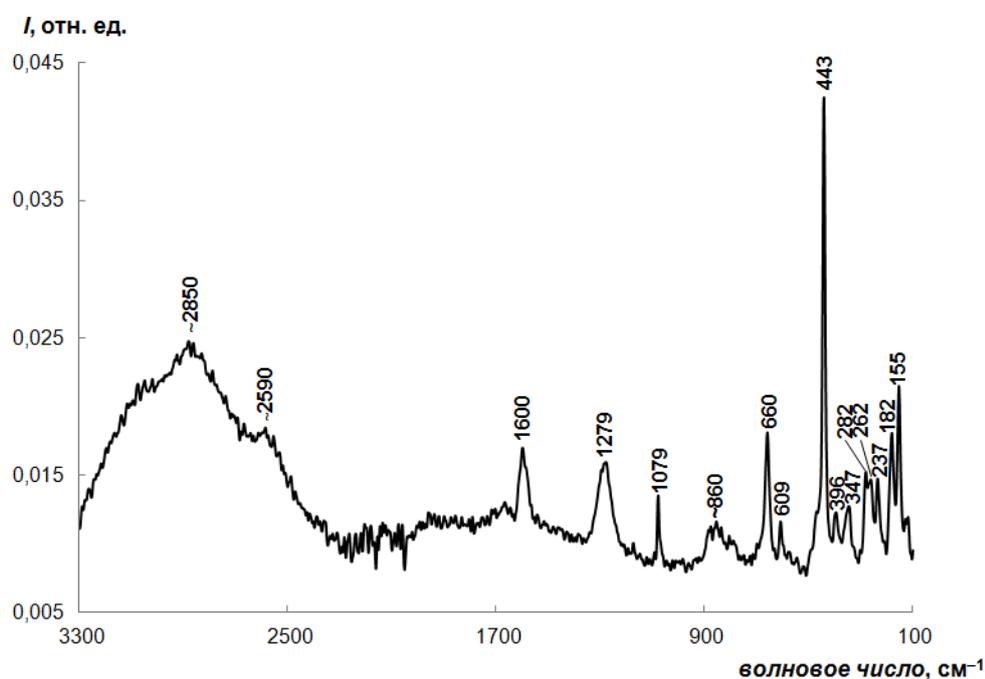


Рисунок 4.4. Рамановский спектр гидроалюмината натрия

По результатам потенциометрических измерений содержание натрия в соединении составляет 22.2 ± 0.5 масс.% (теоретическое значение 22.00 масс.%).

Кривая потери массы исследуемого образца приведена на рисунке 4.5. На кривой ТГА имеется один эффект потери массы при $468 \pm 3 \text{ К}$. Дегидратация соединения,

несмотря на наличие в соединении как кристаллизационной (молекулы H_2O), так и конституционной воды (ОН-группы), протекает в одну стадию. Экспериментальная величина потери массы составила 21.7 ± 0.3 масс.%, что соответствует теоретическому содержанию общей воды в формуле $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (21.54%). Твердый продукт термолиты идентифицирован рентгенографически как алюминат натрия NaAlO_2 (карточка PDF 33-1200).

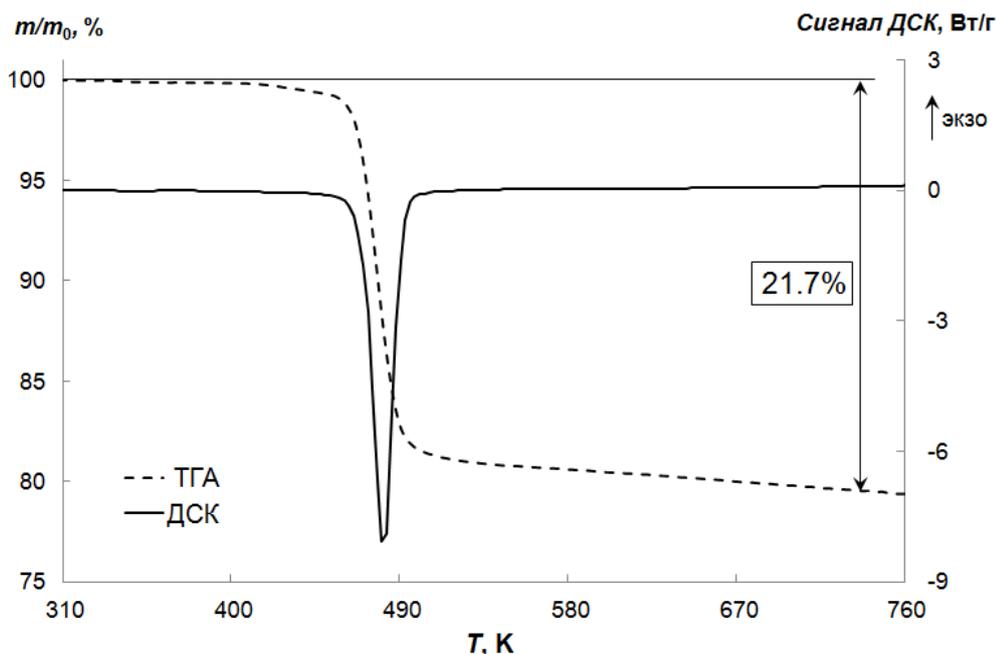
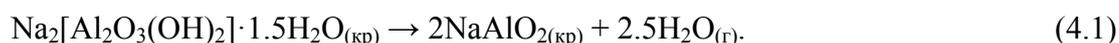


Рисунок 4.5. Результаты термического анализа гидроалюмината натрия (здесь и далее m_0 – начальная масса образца)

Таким образом, по совокупности полученных данных можно заключить, что нами было синтезировано индивидуальное соединение состава $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 208.98$ г·моль⁻¹), примесных фаз в образце не зафиксировано.

4.1.2. Термодинамические свойства гидроалюмината натрия

Профиль кривой ДСК (рисунок 4.5) согласуется с профилем кривой ТГА – на кривой ДСК наблюдается только один эндо-эффект при температуре 468 ± 2 К. Относительно небольшая ширина пика на кривой ДСК позволяет с достаточной долей достоверности сопоставить его площадь с энтальпией дегидратации гидроалюмината натрия [144]; среднее значение из трех измерений составило 142 ± 4 кДж·моль⁻¹ (реакция 4.1, расчет на моль исходного вещества).



На рисунке 4.6 приведен график зависимости теплоемкости от температуры для синтезированного образца. Нижний предел измерений определялся возможностями прибора, верхний – температурой разложения образца. Экспериментальные точки в пределах погрешности эксперимента описываются суммой двух функций Эйнштейна (уравнение 2.35) со следующими 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 таблице 4.1. Величина теплоемкости гидроалюмината натрия, экстраполированная к 298.15 К, составляет 226.6 ± 9.5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

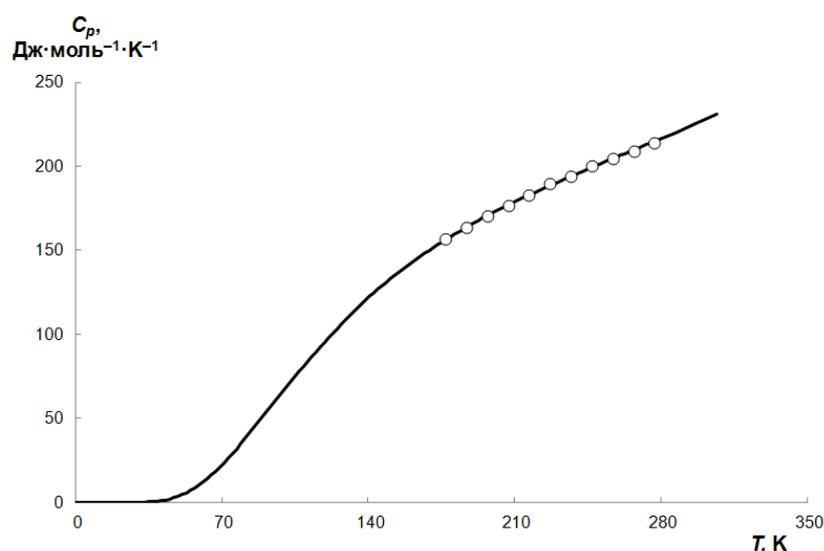


Рисунок 4.6 Температурная зависимость мольной теплоемкости $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (круглые символы – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация по уравнению 2.35)

Как было показано в работе [12], значения термодинамических функций, рассчитанные из результатов измерений теплоемкости по уравнениям 2.35, 2.36 и 2.37 в широком температурном интервале (от температуры жидкого гелия до комнатной температуры или до более высокой температуры), в пределах ошибки эксперимента согласуются с данными, приведенными в оригинальных работах [104, 145] и др. В нашем случае ситуация отличается от представленной в [12], так как температурный диапазон уже по сравнению с интервалом измерений, обычно исследуемым методом низкотемпературной АК. Для проверки возможности получения достоверных оценок энтропии с использованием только части кривой $C_p(T)$, было выбрано несколько соединений, содержащих те же элементы, что и гидроалюминат, для которых имеются высокоточные значения теплоемкости, полученные методом АК: гидроксид натрия и его моногидрат [146], гиббсит [147] и алюминат натрия [122] (таблица 4.2).

Сначала проверили, можно ли воспроизвести значения энтропии при 298.15 К, приведенные в литературе, аппроксимируя результаты измерений с помощью ур. 2.35. Затем температурный интервал, по которому определяли параметры \tilde{a}_i и $\tilde{\theta}_i$, был уменьшен: для аппроксимации использовали данные в интервале 80 – 287 К (от температуры кипения жидкого азота, $S_{298.15, \text{усечI}}$) и от 177 до 287 К (такой же интервал, как и для измерений теплоёмкости гидроалюмината натрия методом ДСК, $S_{298.15, \text{усечII}}$). Результаты расчетов абсолютной энтропии при 298.15 К, полученные обработкой данных в трех температурных интервалах ($S_{298.15, \text{полн}}$, $S_{298.15, \text{усечI}}$ и $S_{298.15, \text{усечII}}$), приведены в таблице 4.2. В скобках даны относительные отклонения между значениями энтропии, рассчитанными по формуле 2.35 и рекомендованными в оригинальных работах (для $S_{298.15, \text{лит}}$ приведена погрешность, указанная в первоисточнике).

Таблица 4.1. Сглаженные значения молярных теплоемкости, приращения энтальпии и энтропии гидроалюмината натрия в интервале 177 – 287 К

T, К	$C_p \pm 9.5$	$S_T^\circ - S_{177}^\circ$	$H_T^\circ - H_{177}^\circ$	T, К	$C_p \pm 9.5$	$S_T^\circ - S_{177}^\circ$	$H_T^\circ - H_{177}^\circ$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻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

Таблица 4.2. Значения абсолютной энтропии (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при 298.15 К, рассчитанные на основе полного ($S_{298.15, \text{полн}}$) и усеченных ($S_{298.15, \text{усечI}}$ и $S_{298.15, \text{усечII}}$) температурных интервалов измерений теплоемкости (в скобках приведены отклонения от $S_{298.15, \text{лит}}$ в %)

Формула соединения	$S_{298.15, \text{лит}}$	$S_{298.15, \text{полн}}$	$S_{298.15, \text{усечI}}$	$S_{298.15, \text{усечII}}$
NaOH [146]	64.4336 ¹⁾	64.45 (0.0)	61.83 (-4.0)	58.12 (-9.8)
NaOH·H ₂ O [146]	99.4746 ¹⁾	99.40 (-0.1)	94.13 (-5.4)	87.35 (-12.2)
Al(OH) ₃ [147]	68.44 (±0.2)	68.31 (-0.2)	66.05 (-3.5)	62.40 (-8.8)
NaAlO ₂ [122]	70.7 (±1.2) ²⁾	70.52 (-0.3)	68.13 (-3.6)	65.32 (-7.6)

¹⁾ В оригинальных работах величины приведены без погрешностей

²⁾ В оригинальной работе – абсолютная энтропия при 298.16 К

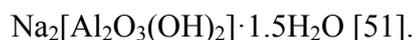
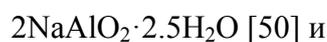
Из данных таблицы 4.2 видно, что значения энтропии $S_{298.15, \text{полн}}$, полученные по ур. 2.35 при обработке измерений во всем интервале температур, и $S_{298.15, \text{лит}}$, приведенные в оригинальных работах, хорошо согласуются друг с другом. При уменьшении температурного интервала отклонение возрастает и во всех случаях имеет отрицательный знак. Если использовать значения параметров, рассчитанные при аппроксимации теплоемкости в интервале 177 – 287 К, то в среднем, значение энтропии оказывается занижено на 9.6%. С использованием этой величины был введен поправочный коэффициент 1.1 для оценки энтропии, рассчитанной с помощью параметров, полученных по усеченному температурному интервалу измерений. Скорректированное значение энтропии гидроалюмината натрия составило $S_{298.15} = 202 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Чтобы проиллюстрировать преимущества использованного нами способа оценки абсолютной энтропии, были проведены оценки $S_{298.15}$ с использованием методов Латимера, Келли [125] и Мостафы [130]. Инкрементная схема Мостафы, в отличие от схем Келли и Латимера, предполагает оценку энтальпии и энергии Гиббса образования для интересующего соединения (но не энтропии), поэтому расчет абсолютной энтропии гидроалюмината натрия производили по формуле (4.2):

$$S_{298.15} = \frac{\Delta_f H_{298.15} - \Delta_f G_{298.15}}{298.15} + \sum_i v_i S_{298.15, i}, \quad (4.2)$$

где v_i – стехиометрический коэффициент в реакции образования соединения.

Известно, что значение энтропии зависит от способа выбора инкрементов. Формулу изученного кристаллогидрата можно представить разными способами:



Как видно из результатов расчетов (таблица 4.3), оценки по методам Келли и Латимера приводят к заметно различающимся значениям энтропии. Наибольшее отклонение от остальных значений проявляется при расчете по методу Келли с инкрементом энтропии для иона AlO_2^- . Результаты оценки по инкрементным схемам завышены относительно значения, рассчитанного по нашему методу.

Таблица 4.3 Оценка $S_{298.15}$ (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) гидроалюмината натрия с помощью различных инкрементных схем

Формула соединения	Метод Келли	Метод Латимера ¹⁾	Метод Мостафа ¹⁾
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	279	244	274
$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	290	220	253
$2\text{NaAlO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	218	—	—

¹⁾ В инкрементных схемах Латимера и Мостафа инкремент аниона AlO_2^- отсутствует (см. также далее оценки энтропии канкринитов)

Температурная зависимость теплоемкости исследуемого кристаллогидрата и энтальпия его дегидратации (реакция 4.1), измеренные методом ДСК, а также справочные данные для алюмината натрия ($C_p(T)$, $\Delta_f H_{298.15}$, $S_{298.15}$) и воды ($C_p(T)$, $\Delta_f H_{298.15}$, $\Delta_{\text{vap}} H_{373.15}$, $S_{298.15}$) [18], позволяют оценить значение энтальпии образования гидроалюмината натрия $\Delta_f H_{298.15} = -3027 \pm 4$ кДж·моль⁻¹.

С помощью рассчитанных значений $S_{298.15}$ и $\Delta_f H_{298.15}$ и справочных данных для натрия, алюминия, кислорода и водорода [18] была вычислена энергия Гиббса образования $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\Delta_f G_{298.15} = -2740 \pm 16$ кДж·моль⁻¹. Полученное значение несколько отличается от значения -2890.9 кДж·моль⁻¹, рассчитанного с помощью констант равновесия Райзманом с соавт. [52]. Однако, поскольку в последней работе погрешности отсутствуют, сделать вывод о согласовании величин невозможно.

4.2. Гидрокалюмит

4.2.1. Идентификация соединения

Микрофотография синтезированного гидрокалюмита приведена на рисунке 4.7. Кристаллики образца размером около 1 мкм, имеют гексагональную форму.

Несмотря на то, что были предприняты специальные усилия, чтобы исключить поглощение углекислого газа из воздуха, избежать этого полностью не удалось. Дифрактограмма синтезированного гидрокалюмита изображена на рисунке 4.8. Положение рефлексов близко к дифрактограмме соединения $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, приведенной в PDF 35-105 [62, 71]. В литературе представлены результаты дифракционных исследований для гидрокалюмита в моноклинной модификации: PDF 19-202 [61], PDF 31-245, PDF 42-558 [62, 71], PDF 44-616 [148], PDF 78-1219 (дифрактограмма рассчитана на основе данных PCA) [63]; ромбоэдрической: PDF 35-105 [62, 71], PDF 89-8294 (рассчитанная дифрактограмма) [65]. Кристаллографические данные для соединения, приведенные в работе [149] (PDF 28-207), отнесены к разряду

сомнительных. Анализ литературных данных свидетельствует, что дифрактограммы моноклинной и ромбоэдрической модификаций близки друг к другу: рефлексы сильно перекрываются. Индексирование полученной нами дифрактограммы в предположении моноклинной сингонии (пространственная группа $C2/c$) оказалось неудачным, тогда как с ромбоэдрической сингонией ($R-3c$) удалось получить положительный результат (таблица 4.4).

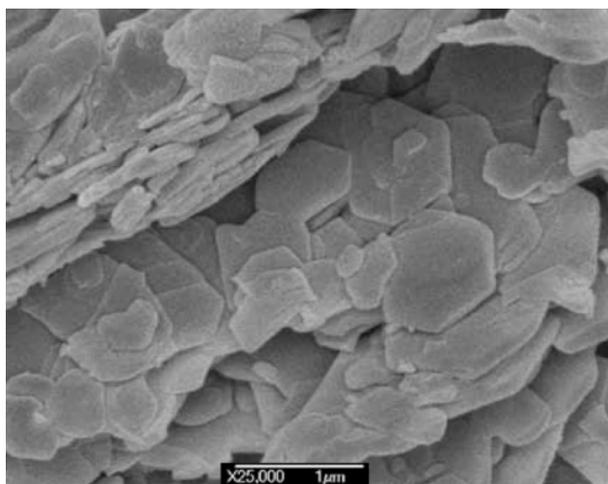


Рисунок 4.7 Микрофотография образца гидрокальюмита

Таблица 4.4 Параметры элементарной ячейки β - $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и литературные данные для аналогичных соединений

Соединение	a , Å	c , Å
β - $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [62]	5.742(1)	46.840(4)
β - $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [65]	5.7358(6)	46.849(9)
β - $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.75}(\text{CO}_3)_{0.125}\cdot 2.125\text{H}_2\text{O}$ [57, 58]	5.7465(1)	47.041(1)
Настоящее исследование	5.756(3)	47.059(2)

Рассчитанные параметры элементарной ячейки ближе к параметрам карбонатсодержащего образца β - $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.75}(\text{CO}_3)_{0.125}\cdot 2.125\text{H}_2\text{O}$ [57, 58], чем к чистому бескарбонатному соединению β - $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [62, 65]. Данный факт косвенно подтверждает присутствие карбоната в исследуемом соединении.

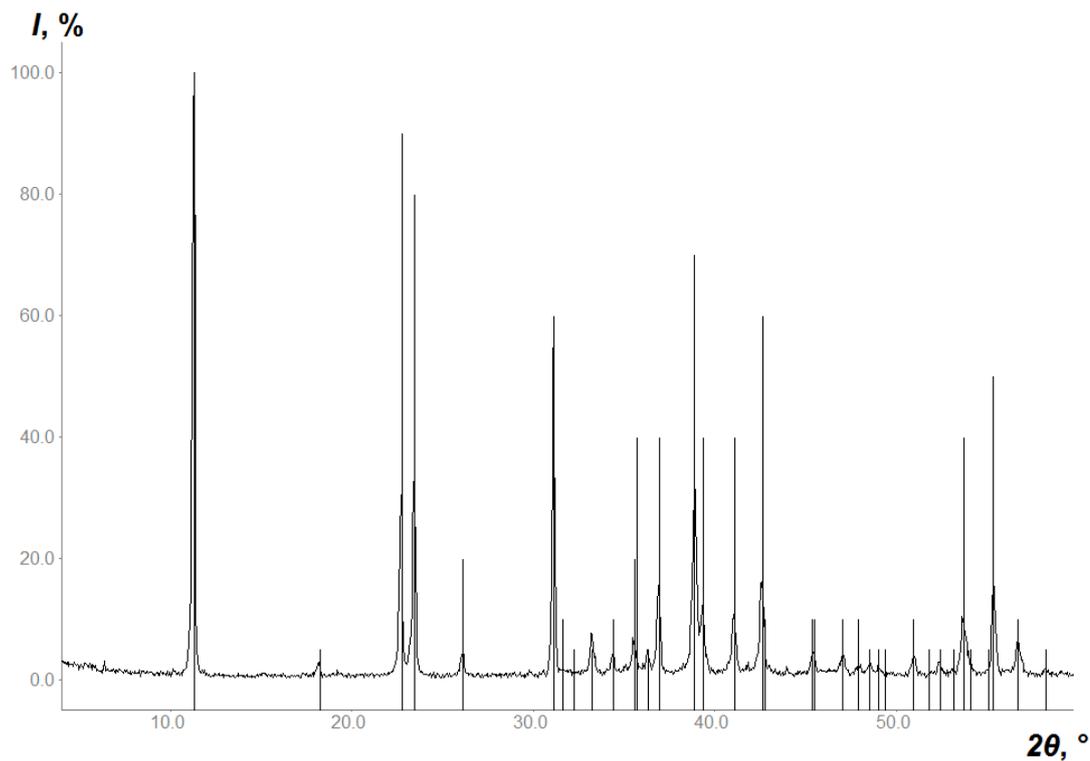


Рисунок 4.8 Дифрактограмма синтезированного гидрокалюмита и набор рефлексов для фазы $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из карточки PDF 35-105 [62, 71]

ИК спектр синтезированного соединения (рисунок 4.9) полностью совпадает с литературными данными [70, 75, 150 – 152].

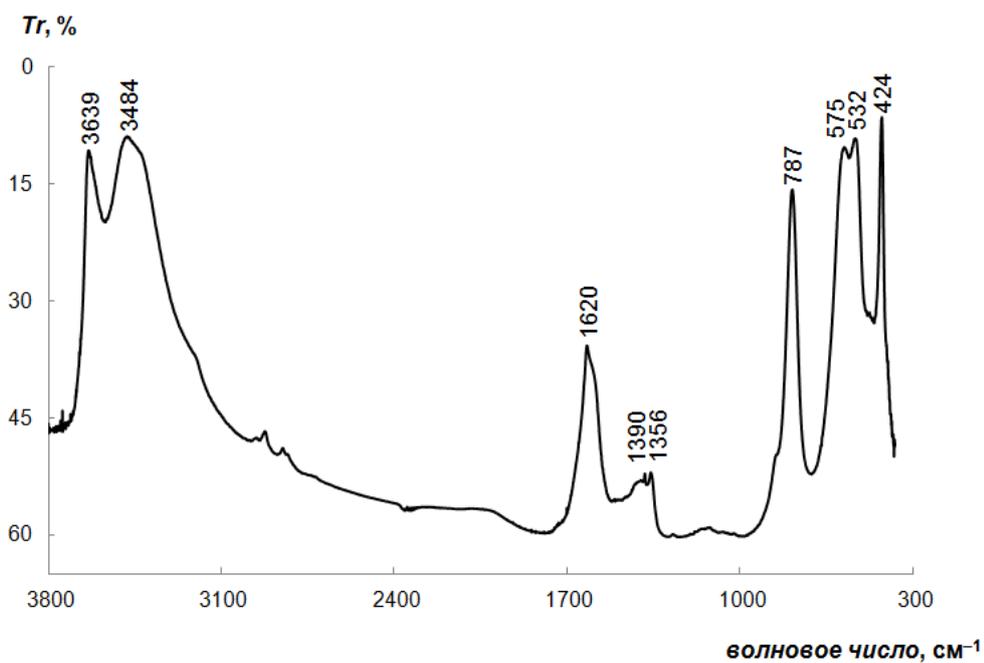


Рисунок 4.9. ИК спектр образца гидрокалюмита

Полоса поглощения 1390 см^{-1} вызвана колебаниями CO_2 . Это может быть как адсорбированный на поверхности продукта углекислый газ, так и карбонат, встроившийся в кристаллическую структуру соединения в процессе синтеза. К сожалению, определить природу CO_2 , также как и его количество, с использованием простого ИК спектра не представляется возможным [150]. Для определения содержания карбоната в образце были использованы дополнительные виды анализа.

Кривая ТГА синтезированного гидрокалюмита приведена на рисунке 4.10. На кривой имеется три хорошо разрешенных эффекта потери массы, что позволяет использовать их количественные характеристики для уточнения состава образца. Эффекты потери массы наблюдаются в температурных интервалах $300 - 500$, $500 - 900$ и $900 - 1050\text{ К}$. Потеря массы на первой стадии составила $12.30 \pm 0.10\%$, на второй – $17.91 \pm 0.17\%$, и на третьей – $0.85 \pm 0.13\%$. Суммарная потеря массы равна $31.06 \pm 0.20\%$ (теоретическое содержание воды в бескарбонатном гидрокалюмите составляет 32.09%).

Первый эффект потери массы связан с удалением молекулярной воды из межслоевого пространства (дегидратация). Второй широкий эффект вызван удалением воды из главных слоев (дегидроксилирование) с образованием рентгеноаморфного продукта. Данные эффекты согласуются с результатами, опубликованными ранее в работах [70, 150, 152, 153].

Профиль кривой ДСК (рисунок 4.10) согласуется с кривой потери массы. На кривой ДСК наблюдается четыре эндотермических эффекта. Первые два эффекта при температуре около 300 К имеют относительно слабую интенсивность, они не сопровождаются потерей массы. Согласно литературным данным [56, 57, 63 – 68], их можно отнести к полиморфному переходу из α - в β -модификацию. Обычно этот переход проявляется на кривой ДСК в виде одного эндотермического пика [64], однако в нашем случае четко видны два пика. По всей видимости, причиной раздвоения пика является твердый карбонатный раствор. Последние два эффекта, по нашему мнению, соответствуют последовательным дегидратации и дегидроксилированию. Относительно небольшая ширина пика на кривой ДСК позволяет с высокой достоверностью сопоставить его площадь с энтальпией дегидратации [144]. Результат $133.5 \pm 4.5\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ близок к значению $123\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, рассчитанному с использованием экспериментально полученных $\Delta_{\text{deh}}H([\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ [154] и $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O})$ [18].

Последний слабый эффект в интервале $900 - 1050\text{ К}$ может быть вызван следующими превращениями:

- 1) рекристаллизацией рентгеноаморфного продукта с удалением остатков воды с образованием $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCl}_2$ [70];
- 2) разложением карбонат-ионов [150, 153];
- 3) удалением остаточных гидроксильных групп или молекул воды (не удалённых ранее из-за диффузионных затруднений).

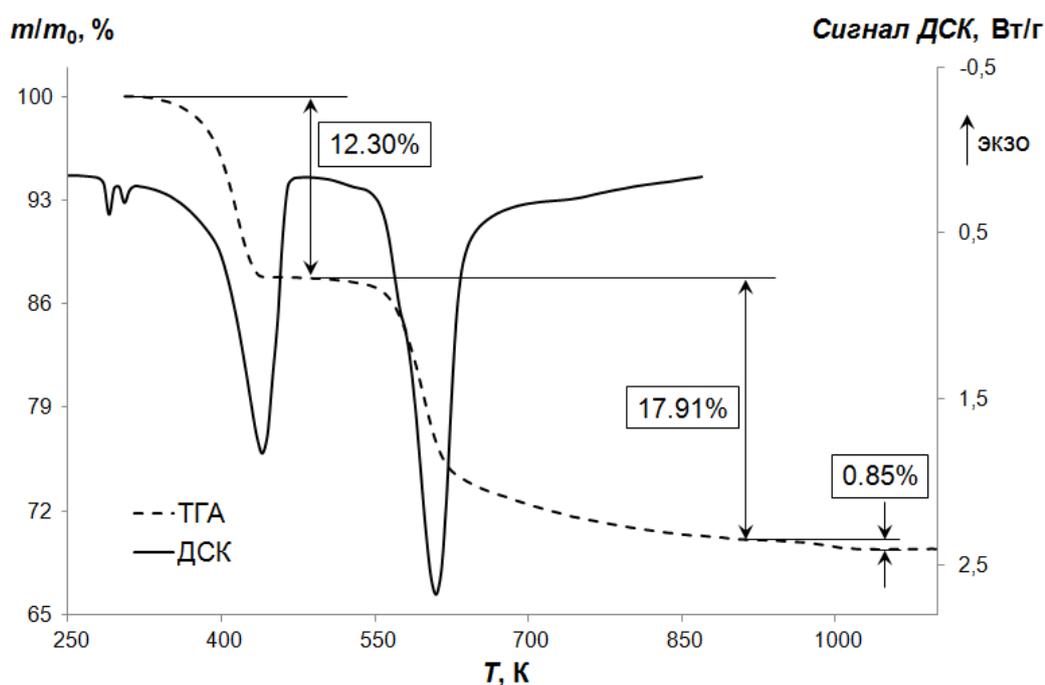


Рисунок 4.10. Результаты термического анализа гидрокалюмита

Результаты СТА-МС (рисунок 4.11) однозначно свидетельствуют, что первые два эффекта потери массы относятся к удалению воды ($m/z = 18$, H_2O^+ ; $m/z = 17$, OH^+), а последний эффект соответствует выделению CO_2 ($m/z = 44$, CO_2^+). Выше 1100 К в масс-спектре проявляются слабые сигналы от хлора и хлороводорода ($m/z = 36$, H^{35}Cl^+ ; $m/z = 38$, H^{37}Cl^+ ; $m/z = 35$, $^{35}\text{Cl}^+$; $m/z = 37$, $^{37}\text{Cl}^+$; не показаны на рисунке 4.11), которые выделяются при разложении образца гидрокалюмита.

Согласно качественному РФА, продукт термолиза состоит главным образом из $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 9-413) или $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCl}_2$ (PDF 45-568) и CaO (PDF 37-1497) с небольшим количеством $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ (PDF 36-983). Первые два соединения имеют одну и ту же пространственную группу I-43d с параметром ячейки $a = 11.982 - 12.011 \text{ \AA}$, так что различить их с помощью качественного РФА не представляется возможным. Наличие $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCl}_2$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и CaO в продукте разложения гидрокалюмита также

упоминалось в работах [70, 153]. Учет присутствия $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ может объяснить несколько заниженное значение суммарной величины потери массы.

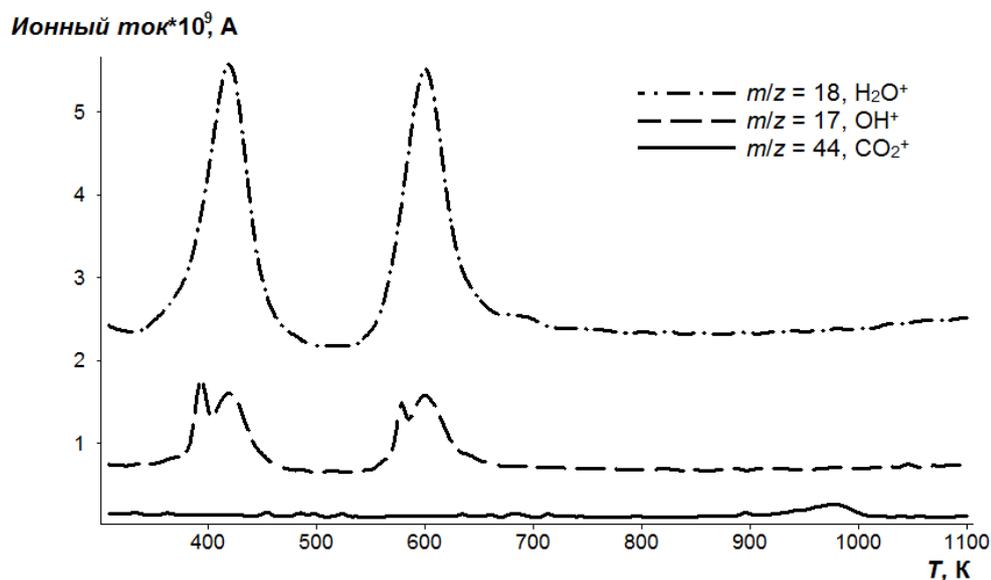


Рисунок 4.11. Результаты СТА-МС гидрокальюмита

По результатам гравиметрического анализа содержание хлора в образце соответствует индексу $0.90 \pm 0.05\%$ по сравнению с 1.00 у соли Фриделя.

Таким образом, результаты независимых методов анализа позволяют приписать синтезированному образцу состав $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 280.12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).

4.2.2. Термодинамические свойства гидрокальюмита

На рисунке 4.12 представлена зависимость мольной изобарной теплоемкости от температуры для α -модификации гидрокальюмита.

Экспериментальные данные в пределах погрешности описываются суммой двух функций Эйнштейна (ур. 2.35) со следующими параметрами: $\tilde{a}_1 = 8.28 \pm 0.11$, $\tilde{\theta}_1 = 244.2 \pm 2.5 \text{ К}$, $\tilde{a}_2 = 10.84 \pm 0.10$, $\tilde{\theta}_2 = 874 \pm 15 \text{ К}$. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные вклады в энтальпию и энтропию приведены в таблице 4.5.

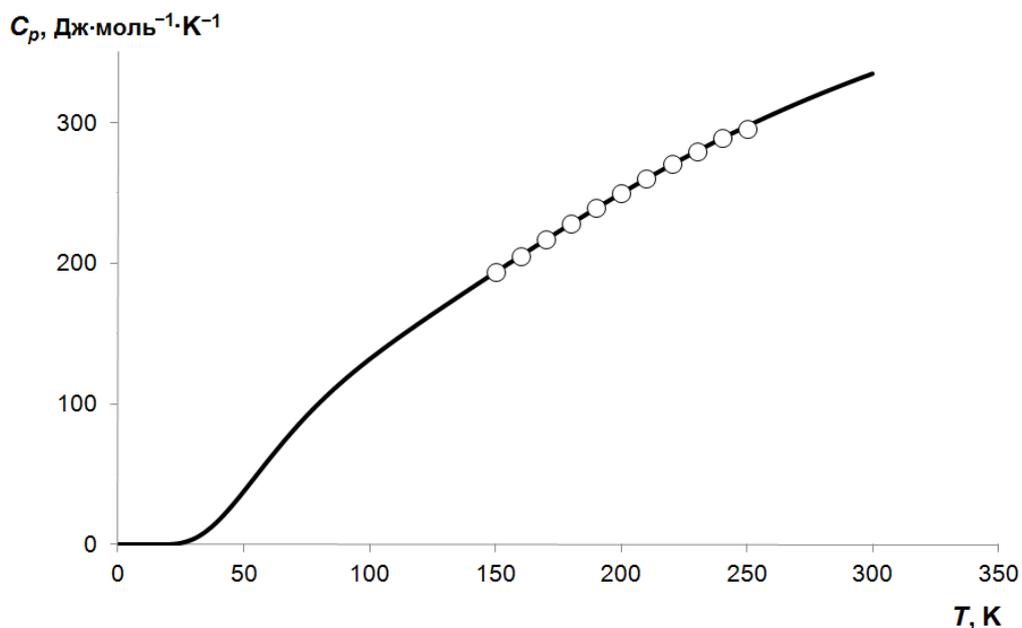


Рисунок 4.12. Температурная зависимость теплоемкости α -модификации гидрокалюмита (круглые символы – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация по уравнению 2.35)

Таблица 4.5 Сглаженные значения теплоемкости, приращения энтальпии и энтропии α -модификации гидрокалюмита в интервале 150 – 250 К

$T, \text{ К}$	$C_p (\pm 5.5)$	$S_T - S_{150}$	$H_T - H_{150}$	$T, \text{ К}$	$C_p (\pm 5.5)$	$S_T - S_{150}$	$H_T - H_{150}$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				кДж·моль ⁻¹		
150	193.9	0	0	210	260.5	75.6	13.7
160	205.2	12.9	1.99	220	270.7	88.3	16.3
170	216.7	25.7	4.11	230	279.9	101	19.1
180	227.9	38.4	6.33	240	289.1	113	21.9
190	239.3	51.0	8.66	250	295.9	125	24.8
200	249.8	63.5	11.1				

Экстраполяция теплоемкости α -[Ca₂Al(OH)₆]Cl_{0.90}(CO₃)_{0.05}·2H₂O к 298.15 К дает значение 333.8 ± 5.5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. По сравнению с литературными данными (таблица 4.6) это значение ближе к величине, рекомендуемой авторами [20], и значительно отличается от данных, приведенных в работах [21, 69]. Во всех работах теплоемкость при 298.15 К была оценена по методу Хельгесона [155], но с использованием различных реакций. В работе [20] расчет проведен на основе реакции разложения соли Фриделя с образованием гидрограната, хлорида кальция и льда, тогда как в работах [21, 69] в качестве реакции сравнения использовали реакцию с участием

моносulfоалюмината с родственной гидрокальумиту структурой. Видно, что значения $C_{p,298.15}$, полученные разными способами, отличаются более чем на $50 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (таблица 4.10). Таким образом, возможность применения метода Хельгесона для оценок термодинамических свойств соли Фриделя требует дополнительного изучения. Мы провели оценку теплоемкости этого вещества по реакциям, рассмотренным в работах [21, 69], но использовали свойства воды в различных агрегатных состояниях (жидкость, лед (Ih) и вода, химически связанная в кристаллогидратах $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Термодинамические свойства, необходимые для расчетов, взяты из работ [17, 156, 157]. Рассчитанные значения теплоемкости попали в интервал значений от 346.4 до $414.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Главная причина столь большого разброса величин – сложность идентификации состояния воды в кристаллогидратах и выбора соответствующего значения вклада воды в термодинамические свойства соединения. К примеру, авторы [158] пришли к выводу, что молекулы воды между главными слоями в гидротальците $\text{Mg}_{0.74}\text{Al}_{0.26}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.13}\cdot 0.39\text{H}_2\text{O}$ по вкладу в термодинамические свойства всего соединения существуют в промежуточном состоянии между твердым и жидким.

Таблица 4.6 Термодинамические функции α -модификации соли Фриделя при 298.15 К

Формула соединения	$C_{p,298.15}$	$S_{298.15}$	$\Delta_f H_{298.15}$	$\Delta_f H_{298.15}$
	$\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$		$\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	
$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [20]	346.43	263.85	-3835.02 ± 4.20 [19]	-3407.72
$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [21]	414.5	365.5	-3802	-3405.45
$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.975}(\text{OH})_{0.025}\times$ $\times 2\text{H}_2\text{O}$ [69]	414.5	365.5	-3812.5	-3407.3
$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05}\times$ $\times 2\text{H}_2\text{O}$ данная работа	333.8 ± 5.5	340	-3816.5	-3413

Как и в случае гидроалюмината натрия, мы оценили абсолютную энтропию гидрокальумита при 298.15 К по ограниченному температурному интервалу измерений. Методика расчета аналогична описанной выше для $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. В качестве тестовых веществ использованы кальций- и алюминийсодержащие соединения: гидроксид кальция [114], гиббсит [147] и алюминат кальция [121], а также кристаллогидрат из класса слоистых двойных гидроксидов – соединение типа гидротальцита $\text{Mg}_{0.74}\text{Al}_{0.26}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.13}\cdot 0.39\text{H}_2\text{O}$ [158].

На первом этапе расчетов проверяли, можно ли с использованием ур. 2.35 воспроизвести приведенные в литературе значения абсолютной энтропии $S_{298.15}$ тестовых веществ. Затем температурный интервал, по которому определяли параметры \tilde{a}_i и $\tilde{\theta}_i$, сокращали: (а) от 80 до 250 К и (б) от 150 до 250 К (интервал температур, в котором измерялась теплоемкость синтезированного нами гидрокальюмита). Во всех трех случаях данные аппроксимировали одним и тем же числом параметров. Результаты расчетов абсолютной энтропии при 298.15 К перечислены в таблице 4.11, в скобках приведены относительные отклонения рассчитанных значений энтропии от рекомендованных в оригинальных работах (погрешность $S_{298.15,лит}$ соответствует указанной в первоисточнике).

Из таблицы 4.7 видно, что значения $S_{298.15,полн}$, полученные при аппроксимации литературных данных тестовых веществ во всем интервале измерений с помощью ур. 2.35, и $S_{298.15,лит}$, приведенные в оригинальных работах, хорошо согласуются между собой. При уменьшении температурного интервала отклонение возрастает и, как и в случае гидроалюмината натрия, имеет отрицательный знак.

Таблица 4.7. Значения энтропии (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при 298.15 К, рассчитанные на основе полного ($S_{298.15,полн}$) и усеченных ($S_{298.15,усечI}$ и $S_{298.15,усечII}$) температурных интервалов измерений (в скобках приведены отклонения от $S_{298.15,лит}$ в %)

Формула соединения и лит. ссылка	$S_{298.15,лит}$	$S_{298.15,полн}$	$S_{298.15,усечI}$	$S_{298.15,усечII}$
Ca(OH) ₂ [114]	83.39 (±0.5)	83.09 (-0.3)	81.2 (-2.3)	75.6 (-9.3)
Al(OH) ₃ [147]	68.44 (±0.2)	68.31 (-0.2)	66.2 (-3.1)	62.8 (-8.3)
3CaO·Al ₂ O ₃ [121]	205.4 (±0.6)	202.2 (-1.6)	196.1 (-3.0)	188.0 (-8.5)
Mg _{0.74} Al _{0.26} (OH) ₂ (CO ₃) _{0.13} × ×0.39H ₂ O [158]	85.58 (±0.2)	85.38 (-0.2)	81.5 (-4.5)	74.3 (-13)

Если использовать значения параметров, рассчитанные при аппроксимации теплоемкости в интервале 150 – 250 К, то, в среднем, значение энтропии оказывается занижено на 10%. Поэтому, как и в случае с гидроалюминатом натрия, поправочный коэффициент составил 1.1. Скорректированное значение энтропии составило $S_{298.15} = 340$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ ближе к значениям, приведенным в работах [21, 69], чем к оценкам из работы [20].

По аналогии с гидроалюминатом натрия, для сравнения были проведены оценки $S_{298.15}$ с использованием инкрементных схем Латимера и Келли. Результаты расчетов

приведены в таблице 4.8. Скорректированное значение энтропии, полученное нами, близко к среднему значению по методам Келли, Латимера и Мостафы.

Таблица 4.8. Оценка $S_{298.15}$ (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) с помощью разных инкрементных схем для гидрокалюмита идеального состава

Формула	Метод Келли	Метод Латимера	Метод Мостафы
$\frac{1}{2}(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$	336	348	357
$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	368	318	292
$\frac{1}{2}(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.9\text{CaCl}_2 \cdot 0.1\text{CaCO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O})$	334	347	359
$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	364	317	294

В литературе отсутствуют значения энтальпии образования гидрокалюмита состава $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако, как видно из таблицы 4.6, разброс значений $\Delta_f H_{298.15}$ для соединения с идеализированной формулой $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ превышает разницу между значениями энтальпии образования замещенного ($[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.975}(\text{OH})_{0.025} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и незамещенного гидрокалюмита. Поэтому для оценки энергии Гиббса образования соединения $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К можно воспользоваться усредненным значением $\Delta_f H_{298.15} = -3816.6$ кДж·моль⁻¹ из таблицы 4.6, что с учетом полученного нами значения $S_{298.15}$, соответствует $\Delta_f G_{298.15} = -3413$ кДж·моль⁻¹.

4.3. Бескальцевый канкринит

4.3.1. Идентификация соединения

Микрофотографии бескальцевого канкринита (Na-КАН) приведены на рисунке 4.13. Частицы поликристаллического образца объединены в агломераты сферической формы, размер которых составляет около 20 – 30 мкм. Результаты РСМА свидетельствуют, что содержание Na, Al и Si в образце составляет 13.4 ± 0.2 , 9.6 ± 0.2 и 9.8 ± 0.3 ат.%, соответственно. Помимо отмеченных выше элементов в исследуемом образце обнаружены следовые количества Ti, Fe, Mg и Ca. В конечную формульную единицу канкринита они не включены, так как находятся за пределами статистически значимых результатов измерений (см. таблица 9.1 приложения).

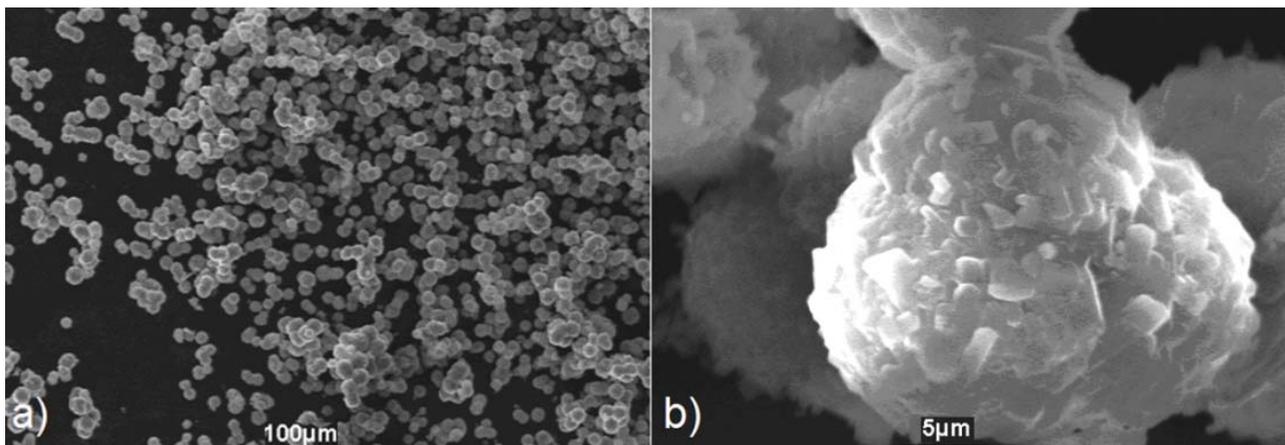


Рисунок 4.13. Микрофотографии Na-КАН при увеличении в 180 (а) и 3500 (b) раз

Кривая ТГА с синхронной ИК-кривой выделения CO_2 представлена на рисунке 4.14. Профиль термоаналитических кривых Na-КАН аналогичен кривым ТГА бескальциевых канкринитов, опубликованным в работах [92, 134]. На термоаналитической кривой 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; потеря массы при этом составляет $0.2 \pm 0.1\%$. На второй стадии (широкий пик) происходит удаление цеолитной воды; потеря массы при этом равна $6.77 \pm 0.08\%$. Потеря массы на третьем этапе составила $4.00 \pm 0.2\%$. В работе [134], основываясь на результатах ДСК и ТГА исследований, высказано предположение, что высокотемпературный эффект потери массы в интервале 1000 – 1330 К состоит из последовательных процессов дегидроксилирования и декарбонатизации. В нашем случае высокотемпературный эффект на кривой ТГА вызван исключительно разложением карбоната. Это подтверждается симбатным ходом дифференциальной кривой ДТГА и ИК кривой выделения CO_2 (рисунок 4.14). Температурные максимумы ДТГА (1069, 1130 и 1178 К; обозначены ромбиками) совпадают с максимумами на кривой выделения CO_2 (1055, 1117 и 1158 К, обозначены звездочками, соответственно), что свидетельствует о корректности соотнесения эффекта при 1000 – 1330 К с выделением углекислого газа при разложении карбоната.

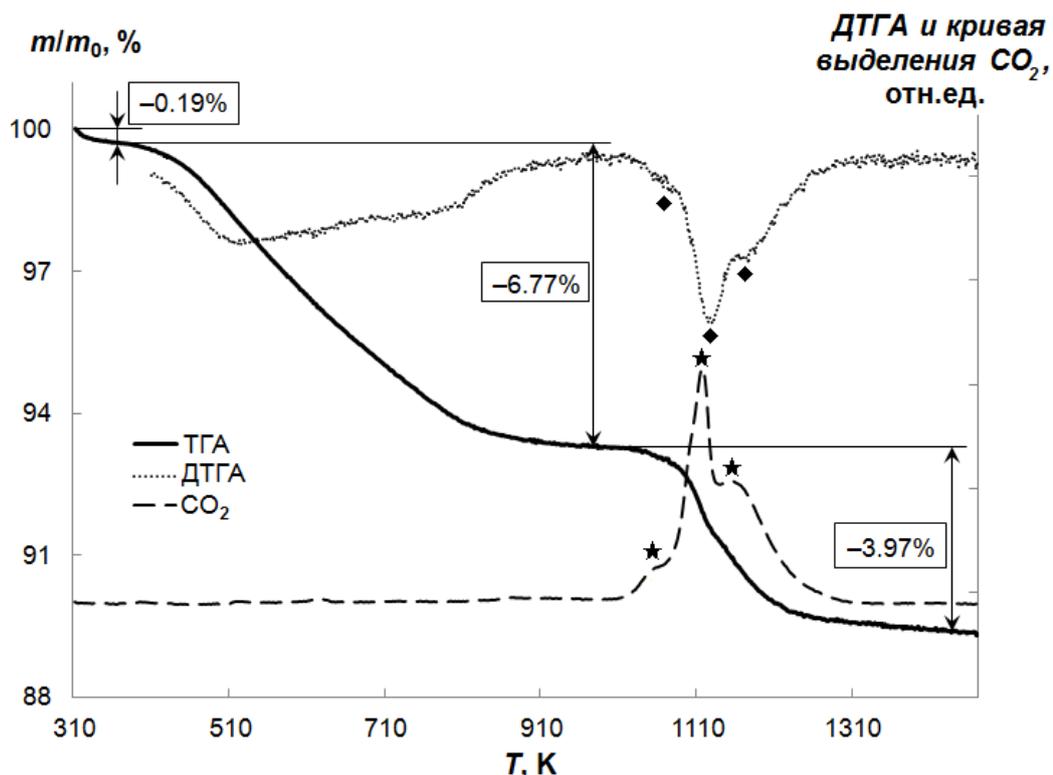


Рисунок 4.14 Кривые ТГА и ДТГА и кривая интенсивности выделения CO_2 для Na-KAN (ромбиками обозначены максимумы пиков на кривой ДТГА, звездочками – на кривой выделения CO_2)

Многоступенчатое выделение CO_2 в процессе нагревания образца можно объяснить возможным неэквивалентным катионным окружением карбонат-ионов в каналах канкринита [159] и, следовательно, различием в скоростях их выделения. Однако для проверки этой гипотезы необходимо более детальное исследование структуры синтезированного соединения.

ИК спектр исследуемого образца приведен на рисунке 4.15. Положение полос поглощения хорошо согласуется с литературными данными для натриевого канкринита [92, 137, 160 – 161]. Триплет в области $683 - 573 \text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения при $1114 - 960 \text{ см}^{-1}$ отвечает колебаниям алюмокремниевого каркаса. Полоса $1474 - 1370 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям карбонатной группы. Мультиплетность данной полосы поглощения подтверждает нашу гипотезу о неэквивалентности окружения карбонат-ионов и, как следствие, ступенчатом выделении CO_2 при нагревании канкринита.

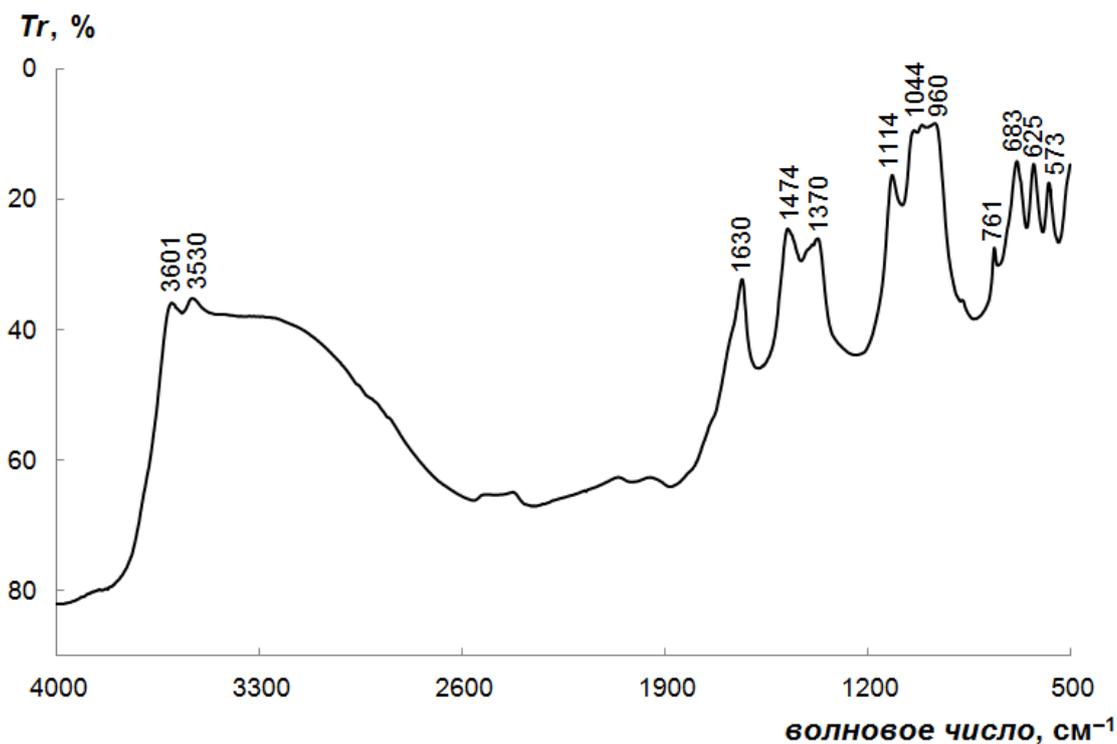


Рисунок 4.15 ИК спектр бескальциевого канкринита

Полоса поглощения при 1630 см^{-1} и дублет с максимумами при 3601 и 3530 см^{-1} вызваны валентными и деформационными колебаниями молекул воды, соответственно. Вопрос о типе воды в кристаллической структуре канкринита (OH^- , H_2O или H_3O^+) обсуждался в работах [80, 162 – 164]. В литературе имеются различные интерпретации удвоенной полосы при $3601 – 3530\text{ см}^{-1}$. Так, например, Буль [134] связывает эту полосу с наличием гидроксильных групп. Однако авторы работ [89, 165], несмотря на присутствие полосы $3601 – 3530\text{ см}^{-1}$, не включают OH -группы в формульную единицу. На полученном нами спектре отсутствует полоса поглощения $1750 – 1740\text{ см}^{-1}$, которую в работах [164, 166] связывают с деформационными колебаниями иона гидроксония H_3O^+ в канкрините. Проведенный нами анализ литературы свидетельствует о том, что по результатам ИК-спектроскопии нельзя сделать однозначное заключение о наличии или отсутствии OH -групп в канкрините. Поэтому к формулам канкринитов, основанных исключительно на данных ИК-спектроскопии, следует относиться с осторожностью. Косвенным подтверждением присутствия OH -групп в синтезированном соединении можно считать наличие слабого пика на кривой ДТГА в области $750 – 800\text{ К}$ (см. рисунок 4.14), что свидетельствует об изменении скорости потери воды при нагревании, и, следовательно, о наличии в соединении как молекул воды, так и гидроксильных групп.

Для окончательного подтверждения однофазности синтезированного продукта было проведено дифракционное исследование, результаты которого представлены на рисунке 4.16.

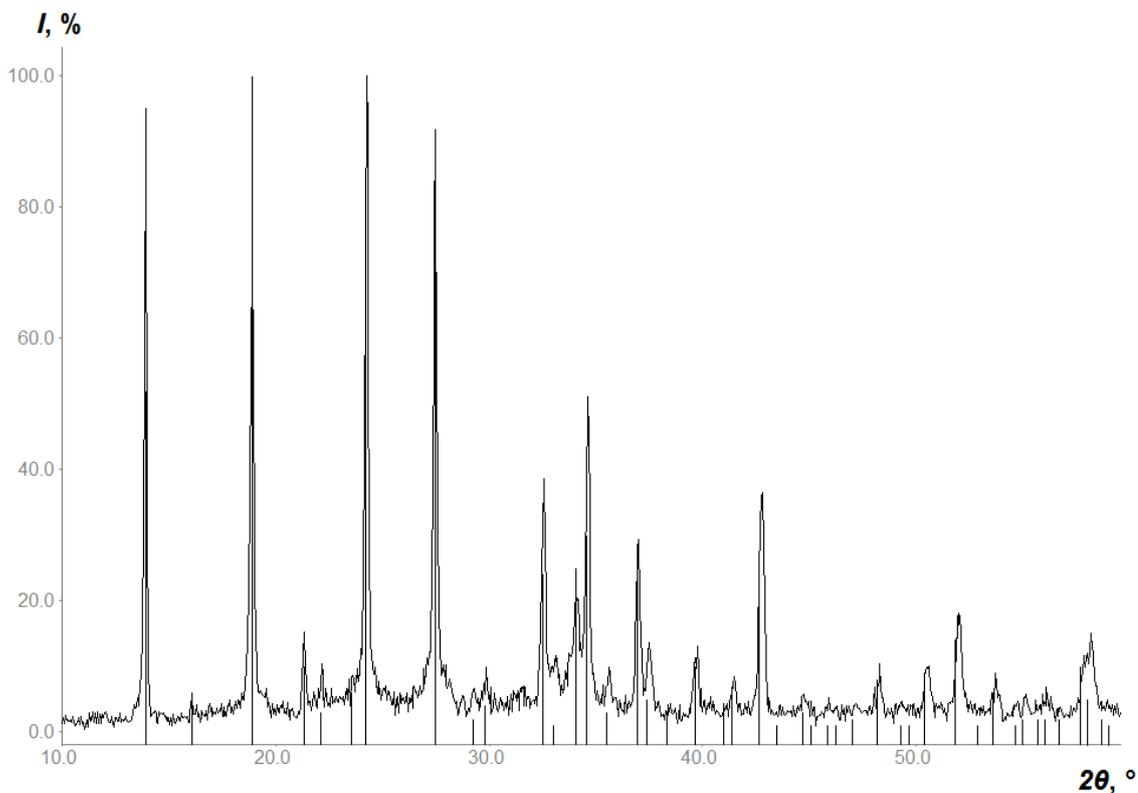
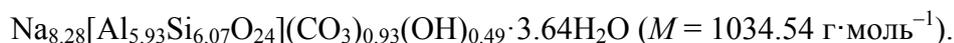


Рисунок 4.16 Дифрактограмма Na-KАН и набор рефлексов для фазы $\text{Na}_{7.86}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)(\text{OH}) \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ [PDF 89-8047] [92]

Видно, что образец хорошо закристаллизован. Следует отметить, что пики при $2\theta = 19, 27$ и 32.5° имеют низкую интенсивность, при этом наблюдается уширение пиков у основания. Экспериментальная дифрактограмма проиндексирована в гексагональной симметрии (пространственная группа $P6_3$): $a = 12.663(2) \text{ \AA}$, $c = 5.1738(9) \text{ \AA}$ (FOM = 57.3). Никаких других известных фаз методом РФА обнаружено не было. С учетом чувствительность метода РФА, можно предположить, что если примеси в образце и есть, то их содержание не превышает 2 – 3 масс.%. Это могут быть твердые растворы или содалит [92]. Так как нет оснований считать, что примеси в образце присутствуют в значимых количествах, коррекцию экспериментальных данных, полученных методами АК и КР в расплаве, не проводили.

Учитывая результаты комплексных исследований состава Na-KАН и условия, налагаемые на соотношение элементов в канкринитах (электронейтральность, $\text{Al} + \text{Si} = 12$

и $O = 24$) было принято решение записывать формульную единицу изучаемого нами соединения как¹⁾



4.3.2. Термодинамические свойства бескальциевого канкринита

4.3.2.1. Теплоемкость и абсолютная энтропия

Как известно, в цеолитах и цеолитоподобных соединениях содержание цеолитной воды (т.е., заключенной в цеолитовых каналах) не является постоянным и может не отвечать стехиометрическому соотношению. Такая вода, как правило, относительно слабо связана и по термодинамическим вкладам в свойства всего соединения близка к жидкому состоянию. Предварительные эксперименты, проведенные методом ДСК на образце Na-КАН (рисунок 4.17), показали наличие эндо-эффекта приблизительно при 278 К. Полученная температура близка к температуре плавления чистой воды, поэтому данный эффект следует отнести к плавлению воды (льда) в каналах канкринита. Выше комнатной температуры на кривой ДСК наблюдается широкий эндо-эффект с началом приблизительно при 316 К, соответствующий дегидратации соединения.

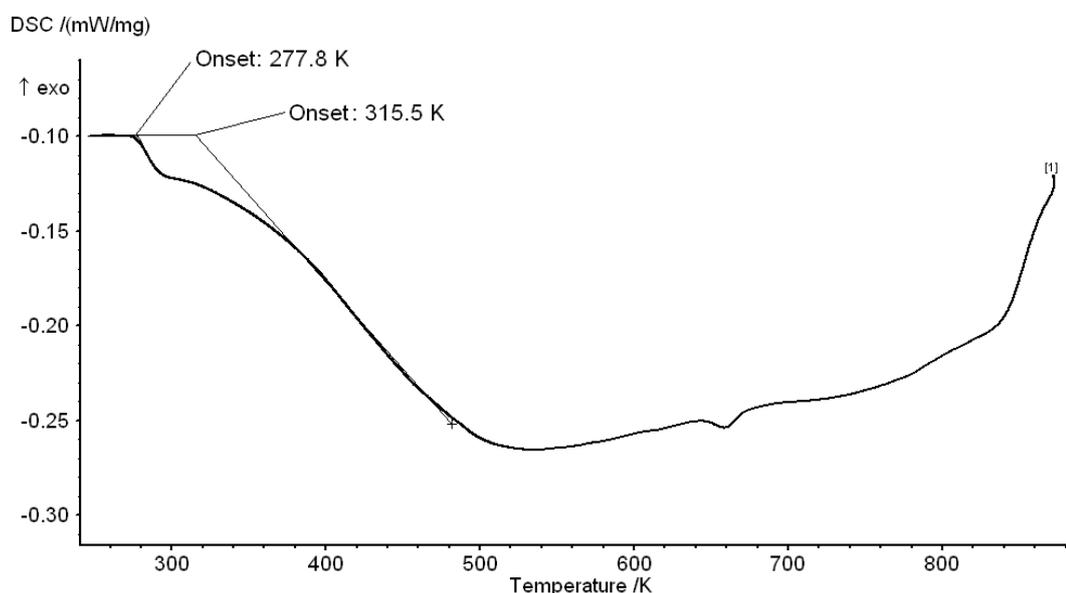


Рисунок 4.17. Фрагмент кривой ДСК бескальциевого канкринита

¹⁾ Для выполнения условия электронейтральности в формульную единицу были добавлены OH-группы

Верхняя температурная граница измерений теплоемкости методом АК составила 259 К, нижняя – 6 К. Измерения в диапазоне 80 – 259 К («азотная область») были проведены дважды; повторные результаты согласуются с результатами первого измерения в пределах погрешности эксперимента; исходные данные по удельной теплоемкости приведены в таблице 9.2 приложения.

На рисунке 4.18 изображена зависимость экспериментально полученных значений мольной теплоемкости Na-КАН во всем исследованном интервале температур; поведение зависимости вблизи нуля кельвин показано на вставке. Обращает на себя внимание два момента. Во-первых, несколько больший, чем обычно, разброс измеренных значений относительно сглаженной кривой $C_p(T)$. Нехарактерный для АК шумный ход кривой можно объяснить небольшой величиной массы навески образца. Во-вторых, на кривой проявляется слабая S-образная аномалия в интервале 6 – 20 К (см. вставку на рисунке 4.18). Подобная аномалия не характерна для алюмосиликатов и может быть вызвана небольшим количеством неидентифицированной примеси (максимальное содержание которой, как указано выше, не превышает 3 масс.%). Так как проверить воспроизводимость этой аномалии на другом образце нам не удалось, и нет физических обоснований возможности появления фазовых переходов в этой области температур, о значимости данной аномалии судили по формальным статистическим критериям обработки данных.

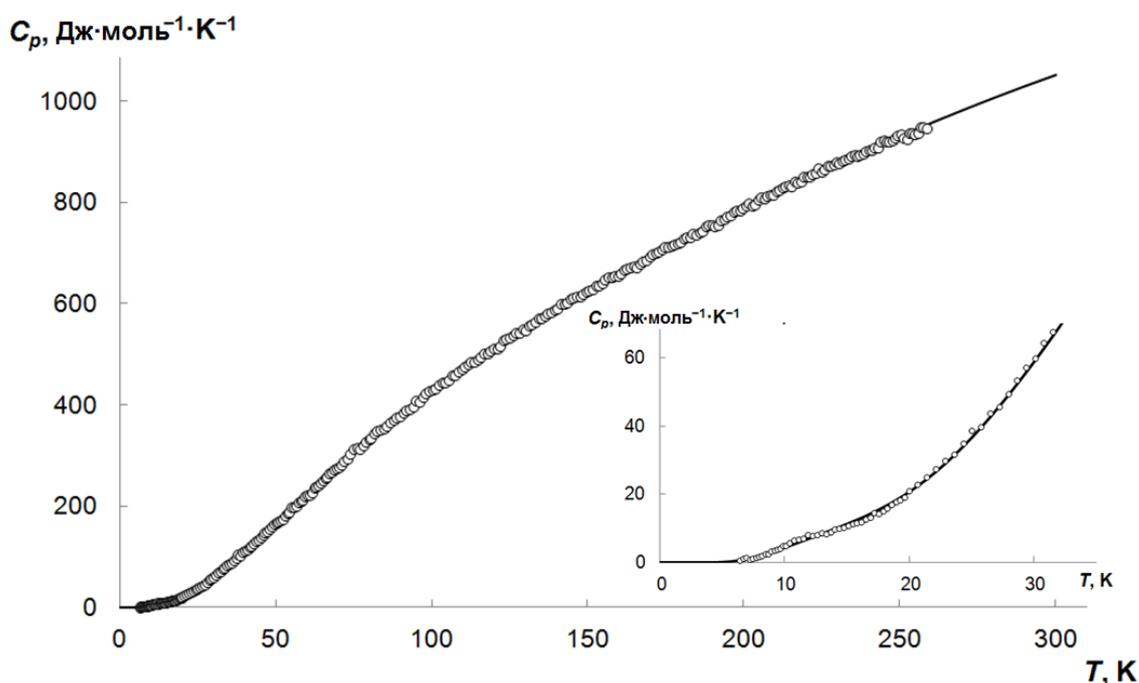


Рисунок 4.18 Температурная зависимость мольной теплоемкости Na-КАН (круглые символы – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация по уравнению 2.35)

Для аппроксимации полученных экспериментальных данных оказалось достаточно четырех функций Эйнштейна (уравнение 2.35). Значения параметров и их погрешностей приведены в таблице 4.9. Уменьшение числа слагаемых приводило к заметному ухудшению качества описания. При увеличении числа параметров статистические характеристики аппроксимации улучшались незначительно.

Таблица 4.9. Значения параметров уравнения 2.35 для Na-KAH

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

Относительные отклонения рассчитанной теплоемкости от экспериментально полученных значений при разных температурах представлены на рисунке 4.19, а. Наибольшие отклонения (от ± 20 до $\pm 40\%$) наблюдаются в области 6 – 8 К; они имеют как положительный, так и отрицательный знак. Данные отклонения связаны с низкой точностью измерений вблизи нуля кельвин (уменьшение чувствительности термометра сопротивления). В диапазонах 8 – 13 и 20 – 35 К отклонения отрицательные, тогда как в интервалах 13 – 20 и 35 – 60 К – положительные; выше 60 К наблюдается чередование знаков. При этом выше 60 К модуль максимального относительного отклонения составляет 3%, что на порядок превышает заявленную инструментальную ошибку метода. Однако следует иметь в виду, что инструментальная погрешность характеризует качество воспроизведения свойств тестовых веществ. На самом деле погрешность измерений теплоемкости реальных образцов гораздо выше; к сожалению, из-за высокой стоимости гелия в редких случаях проверяют как воспроизводимость измерений свойств данного образца, так и теплоемкость других образцов того же химического и фазового состава. На рисунке 4.19, б представлен график относительных отклонений рассчитанных и измеренных значений теплоемкости $\text{Na}_2\text{ErMoO}_4\text{PO}_4$ от гелиевой до комнатной температуры. Видно, что и в этом случае, несмотря на заявленную высокую точность измерений [104], отклонение составляет не менее 1% при $T < 130.15 \text{ K}$, при этом с уменьшением температуры оно растет, как и в случае Na-KAH, хотя и в меньшей степени. В целом, профиль коридора ошибок для Na-KAH и $\text{Na}_2\text{ErMoO}_4\text{PO}_4$ аналогичен (красные кривые на рисунке 4.13), однако, ширина его различна. При этом, как видно, «аномальные» значения теплоёмкости Na-KAH попадают в этот коридор, что дает нам

основание связывать появление аномалии, скорее, с малой навеской изучаемого образца, чем с его природой.

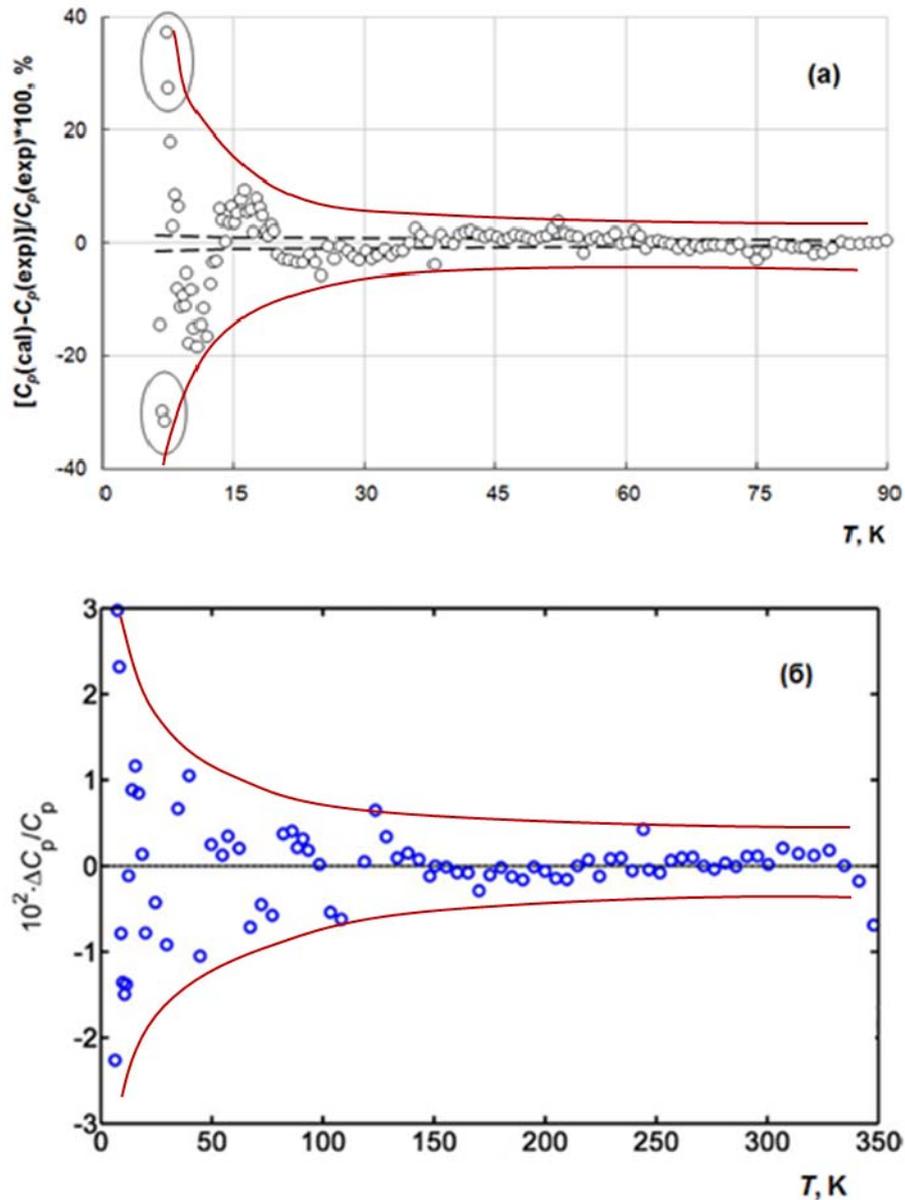


Рисунок 4.19 Относительные отклонения рассчитанной и измеренной изобарной теплоемкости: (а) бескальциевого канкринита [наст.раб.], (б) $\text{Na}_2\text{ErMoO}_4\text{PO}_4$ [104] (график взят из [12]). На рисунке (а) *штриховая линия* показывает заявленную инструментальную ошибку, в *овалы* обведены наибольшие отклонения

Исключение аномалии при аппроксимации экспериментальных данных (нижний предел аппроксимируемых значений – 20 К) привело к значениям теплоемкости и энтропии, которые отличаются от $C_{p,298.15}$ и $S_{298.15}$, рассчитанных с учетом всего набора данных, не более чем на 0.5%, что меньше заявленного доверительного интервала значений этих свойств.

В таблице 4.10 представлены сглаженные значения мольной теплоемкости, энтропии и приращение энтальпии в интервале 0 – 300 К. Следует отметить, что при расчете погрешности был учтен больший, чем обычно, разброс измеряемых значений теплоемкости, поэтому погрешности выше, чем принято приводить для метода АК.

Таблица 4.10. Сглаженные значения мольных теплоемкости, абсолютной энтропии и приращения энтальпии бескальциевого канкринита в интервале 0 – 300 К

T, К	C_p	S	$H_T - H_0$	T, К	C_p	S	$H_T - H_0$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹
0	0	0	0	130	553	405	32.6
(5)	(0.1261)	(0.0141)	(0.000064)	140	590	448	38.3
10	4.38	1.063	0.00884	150	625	489	44.4
15	11.32	4.13	0.0478	160	660	531	50.8
20	20.74	8.56	0.1259	170	692	572	57.6
25	36.6	14.76	0.266	180	725	612	64.64
30	58.8	23.3	0.503	190	756	652	72.1
35	84.8	34.3	0.861	200	787	692	79.8
40	112.3	47.4	1.353	210	817	731	87.8
45	139.9	62.2	1.98	220	847	770	96.1
50	167.5	78.4	2.75	230	875	808	104.7
55	194.8	95.7	3.66	240	903	846	113.6
60	222.1	113.8	4.70	250	930	883	122.8
65	249.3	132.6	5.88	260	956	920	132.2
70	276.3	152.1	7.19	270	981	957	141.9
75	303.0	172.1	8.64	273.15	989 ± 29	968 ± 32	145.0 ± 4.5
80	329.3	192.5	10.22	280	1005	993	151.8
90	380	234.2	13.77	290	1029	1029	162.0
100	428	277	17.81	298.15	1047 ± 30	1057 ± 35	170.5 ± 5.2
110	472	320	22.32	300	1051	1064	172.4
120	514	363	27.25				

Для проверки гипотезы о возможности использования описанного выше способа оценки энтропии по усеченным температурным интервалам измерений теплоемкости, нами были проведены расчеты, результаты которых представлены в таблице 4.11. Видна

тенденция, аналогичная описанной выше для гидроалюмината натрия и гидрокальюмита – с уменьшением температурного интервала рассчитываемое значение абсолютной энтропии уменьшается; при аппроксимации значений теплоёмкости от 80 К значение энтропии оказывается занижено на 5.7% , от 170 К – на 11%.

Таблица 4.11 Значения энтропии Na-КАН (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при 298.15 К, рассчитанные на основе полного $S_{298.15,полн}$ (6 – 259 К) и усеченных $S_{298.15,усечI}$ (80 – 259 К) и $S_{298.15,усечII}$ (170 – 259 К) температурных интервалов (в скобках приведены отклонения от $S_{298.15,полн}^{\circ}$ в %)

$S_{298.15,полн}$	$S_{298.15,усечI}$	$S_{298.15,усечII}$
1057 (± 3.3)	996.9 (-5.7 %)	940.7 (-11%)

Результаты оценок $S_{298.15}$ с использованием инкрементных схем Латимера и Келли приведены в таблице 4.12. Также, как и в случае гидроалюмината натрия (см. выше), результаты оценки по схеме Латимера жены относительно оценки по методу Келли, для которой, в свою очередь, результат оценки с алюминат-ионом значительно отличается от двух других. С учетом относительных погрешностей методов Латимера и Келли (7.5 и 5.5%), оценки согласуются с экспериментально полученным значением энтропии; различие составляет 7.5 и 0.7 %, соответственно. При этом оценки по методу Латимера и Мостафа не попадают в интервал экспериментальных погрешностей.

Таблица 4.12 Оценка $S_{298.15}$ (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) Na-КАН с помощью различных инкрементных схем

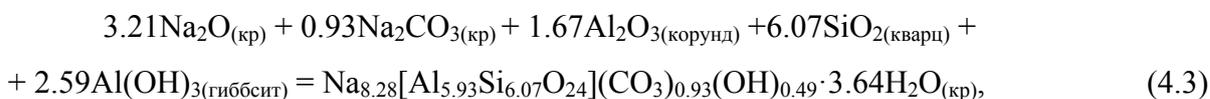
Формула	Метод Келли	Метод Латимера	Метод Мостафа
$3.21\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.93\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 2.965\text{Al}_2\text{O}_3\times$ $\times 6.07\text{SiO}_2\cdot 3.885\text{H}_2\text{O}$	1108	978	1148
$2.965\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.49\text{NaOH}\cdot 0.93\text{Na}_2\text{CO}_3\times$ $\times 2.965\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6.07\text{SiO}_2\cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$	1111	976	1142
$0.49\text{NaOH}\cdot 0.93\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 5.93\text{NaAlO}_2\times$ $\times 6.07\text{SiO}_2\cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$	932	–	–

4.3.2.1. Энтальпия и энергия Гиббса образования бескальциевого канкринита

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 ($H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}}H_{973}$) 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 превращениями соединения в этом температурном интервале, и тепловые эффекты реакций с выделением H_2O и CO_2 .

Значение ($H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}}H_{973}$), полученное в настоящей работе для образца Na-КАН по результатам серии из десяти измерений (см. таблица 9.3 приложения), составило 1358 ± 20 кДж·моль⁻¹. Расчет энтальпии образования бескальциевого канкринита был проведен с помощью следующих уравнений:



$$\Delta_{\text{f}}H_{298.15} = \sum_i v_i (H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}}H_{973})_i - (H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}}H_{973})_{\text{Na-КАН}}, \quad (4.4)$$

$$\Delta_{\text{f}}H_{298.15, \text{Na-КАН}} = \Delta_{\text{f}}H_{298.15} + \sum_i v_i \Delta_{\text{f}}H_{298.15, i}. \quad (4.5)$$

Индекс i обозначает оксид, гидроксид, и карбонат в реакции 4.3, v_i – соответствующий этому соединению стехиометрический коэффициент. Энтальпия реакции 4.3 равна $\Delta_{\text{f}}H_{298.15} = -627 \pm 49$ кДж·моль⁻¹. Все необходимые для расчетов вспомогательные величины приведены в разделе 2.3.1 обзора литературы. Значения ($H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}}H_{973}$) для кварца и корунда рассчитаны с использованием справочных данных по приращению энтальпии ($H_{973} - H_{298.15}$) [17] и энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H_{973}$ [94, 95], для остальных соединений – определены экспериментально в работах [96, 97]. Энтальпия образования бескальциевого канкринита при 298.15 К представлена в таблице 4.14.

Для расчета энтропии образования канкринита из простых веществ использовали результаты настоящей работы и данные [17]. Полученные значения термодинамических функций Na-КАН при 298.15 К перечислены в таблице 4.14. Для сравнения здесь же приведено значение энтальпии образования канкринита близкого состава, взятое из работы [91].

Таблица 4.14 Термодинамические функции бескальциевых карбонатсодержащих канкринитов при 298.15 К

Формула соединения	$C_{p,298.15}$	$S_{298.15}$	$\Delta_f H_{298.15}$	$\Delta_f G_{298.15}$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		кДж·моль ⁻¹	
$\text{Na}_{7.771}[\text{Al}_{5.956}\text{Si}_{6.004}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.881} \cdot 3.48\text{H}_2\text{O}$ [91]	–	–	-14524.07 ± 14.09	–
$\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$, данная работа	1047 ± 30	1057 ± 35	-14684 ± 50	-13690 ± 51

4.4. Кальциевый канкринит

4.4.1. Идентификация соединения

Микрофотографии природного кальциевого канкринита (Ca-КАН) приведены на рисунке 4.20. 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 (см. таблицу 9.4 приложения).

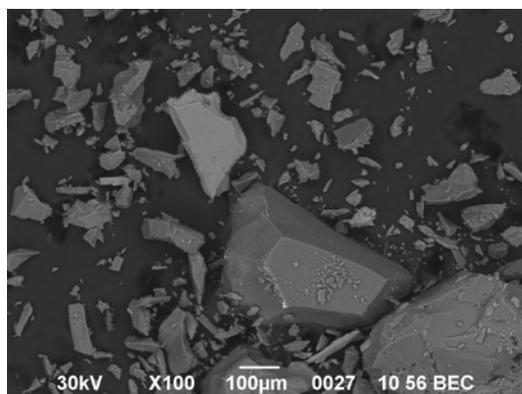


Рисунок 4.20. Микрофотографии образца Ca-КАН

Кривая ТГА с синхронной ИК-кривой выделения CO_2 для природного канкринита представлена на рисунке 4.21. Профиль кривой потери массы аналогичен кривым ТГА канкринитов, опубликованным в работах [23, 161, 164, 167]. Первые два эффекта потери массы в интервале 313 – 1053 К соответствуют удалению адсорбированной и кристаллизационной воды из канкринита; высокотемпературные эффекты потери массы 1053 – 1373 К 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 Na-КАН, объяснить неэквивалентным положением карбонат-ионов в структуре канкринита. Потеря воды составила 4.85%, потеря углекислого газа 5.16%; суммарная потеря массы составила 10.01%.

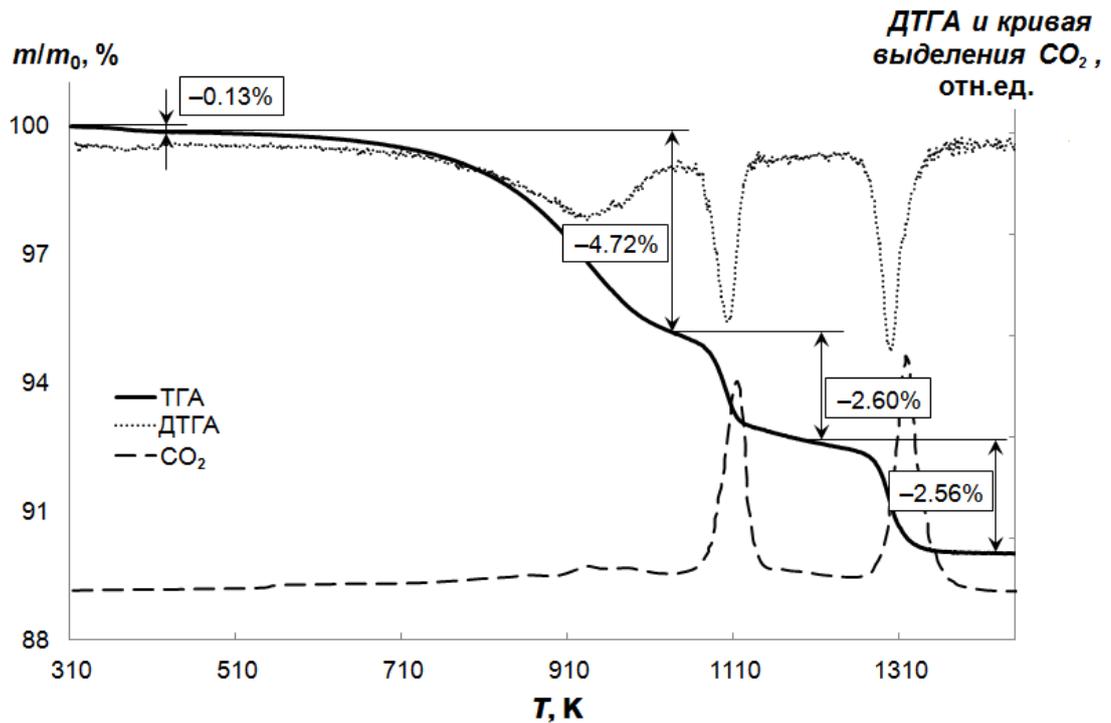


Рисунок 4.21 Кривые ТГА и ДТГА и кривая интенсивности выделения CO_2 кальциевого канкринита

ИК спектр Ca-КАН приведен на рисунке 4.22. Колебаниям молекул воды соответствуют полоса поглощения 1631 см^{-1} и широкая полоса в области $3599 - 3100 \text{ см}^{-1}$ [134]. По данным [134] наличие на ИК-спектре полос поглощения 3600 и 3530 см^{-1} свидетельствует об основном характере этого соединения, то есть в структуре, помимо молекул воды, содержатся гидроксильные группы. Полосу $1502 - 1383 \text{ см}^{-1}$ приписывают колебаниям CO_3^{2-} . Из литературных данных [164] известно, что при наличии замещения двух ионов Na^+ на ион Ca^{2+} , величина расщепления в полосе $1560 - 1380 \text{ см}^{-1}$ составляет 120 см^{-1} ; для данного образца расщепление равно 110 см^{-1} .

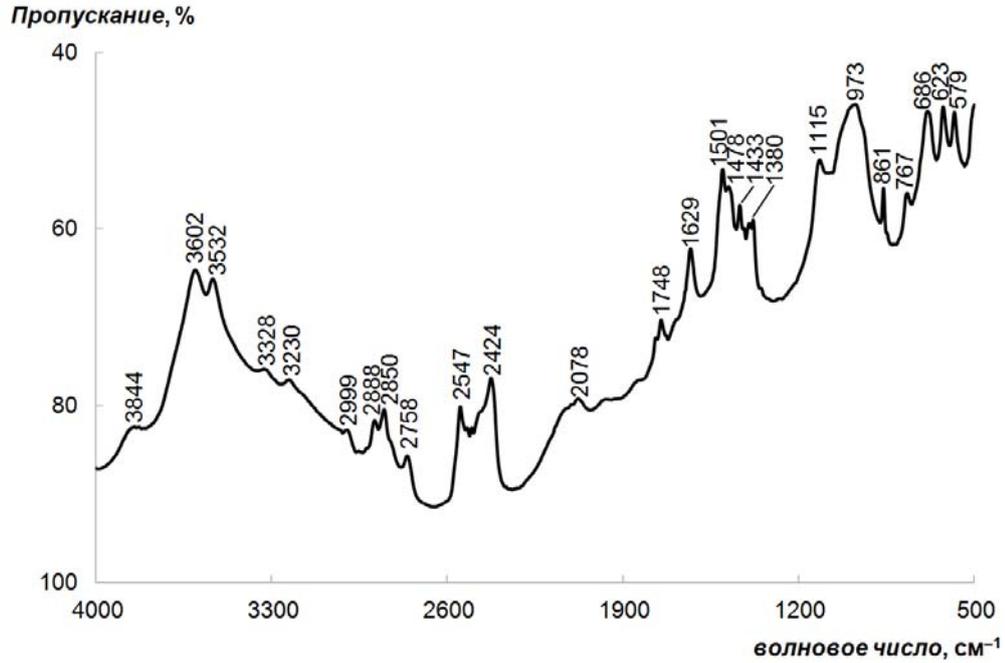


Рисунок 4.22. ИК спектр кальциевого канкринита

Образец природного канкринита идентифицировали по рентгенографической карточке PDF 73-540 [84] (рисунок 4.23). 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).

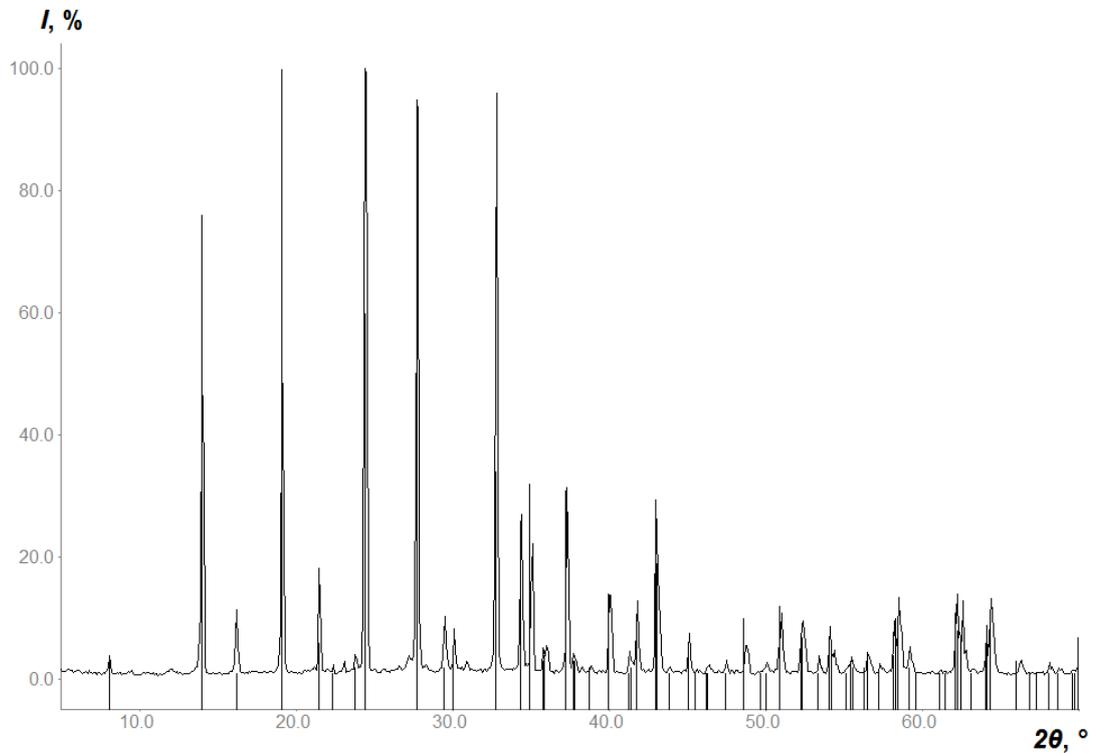


Рисунок 4.23. Дифрактограмма Са-КАН и набор рефлексов для фазы $\text{Na}_{7.6}\text{Ca}_{0.4}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3) \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ [PDF 73-540] [163]

Определение формульной единицы природного канкринита проводили с учетом тех же условий, что и для синтетического бескальциевого канкринита (т.е. электронейтральности и условий: $Al + Si = 12$ и $O = 24$ атомов на формульную единицу). По результатам комплексного исследования состава природного канкринита, было сделано заключение о следующем составе фазы:



4.4.2. Термодинамические свойства кальцийсодержащего канкринита

Теплоемкость природного канкринита измеряли методом АК в интервале 7 – 324 К. Исходные данные по удельной теплоемкости приведены в таблице 9.5 приложения. На рисунке 4.24 приведены экспериментальные значения мольной теплоемкости в исследуемом интервале температур, а также участок кривой $C_p(T)$ вблизи абсолютного нуля. При измерении теплоемкости Са-КАН аномалий на кривой $C_p(T)$ обнаружено не было¹⁾.

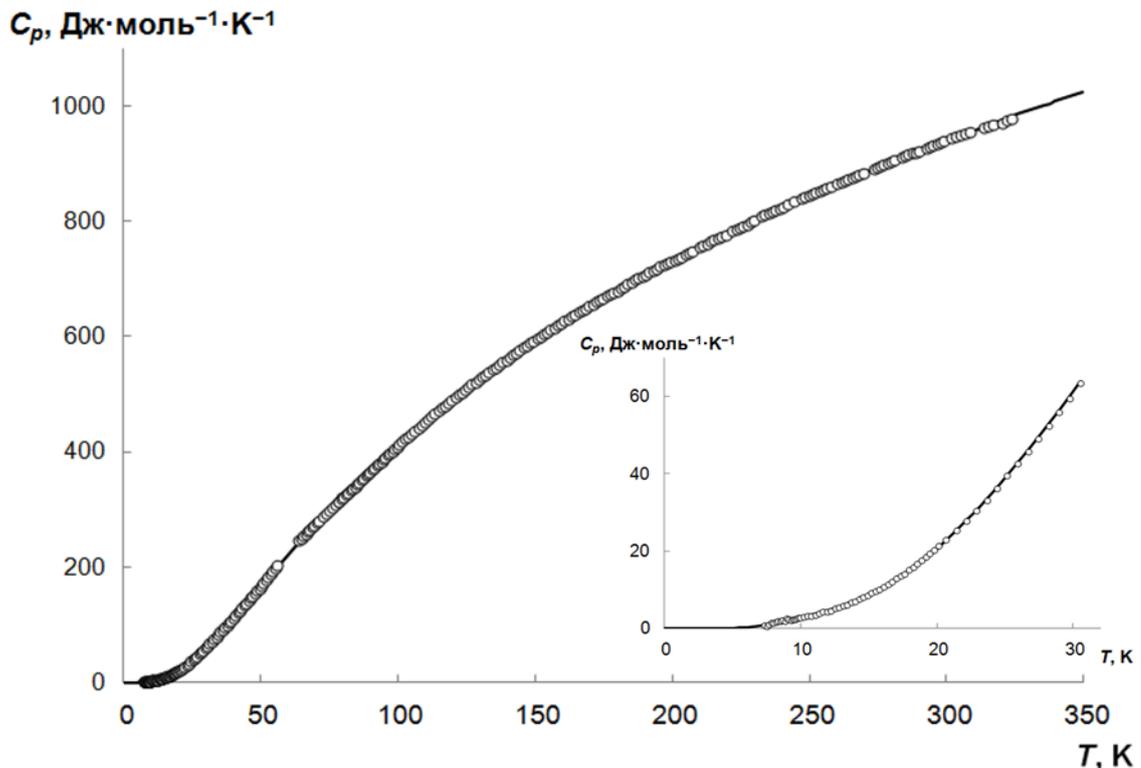


Рисунок 4.24. Температурная зависимость мольной теплоемкости Са-КАН (круглые символы – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация по уравнению 2.35)

¹⁾ 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. В таблице 4.15 представлены сглаженные значения мольной теплоемкости, абсолютной энтропии и энтальпии в интервале 0 – 330 К, а на рисунке 4.24 – сглаженная кривая теплоемкости. Значения параметров с их статистическими характеристиками приведены в таблице 4.16. Уменьшение числа слагаемых в ур. 2.35 приводит к заметному ухудшению качества аппроксимации. При увеличении числа параметров статистические характеристики аппроксимации улучшались незначительно.

Таблица 4.15. Сглаженные значения мольных теплоемкости, абсолютной энтропии и приращения энтальпии Са-КАН в интервале 0 – 330 К

$T, \text{ К}$	C_p	S	$H_T - H_0$	$T, \text{ К}$	C_p	S	$H_T - H_0$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹	
0	0	0	0	140	561	436	37.1
(5)	(0.0836)	(0.0095)	(0.000043)	150	594	475	42.8
10	2.78	0.676	0.00561	160	625	515	48.9
15	8.74	2.80	0.0328	170	654	554	55.3
20	20.58	6.76	0.1031	180	681	592	62.0
25	38.9	13.22	0.250	190	708	629	68.9
30	61.4	22.3	0.499	200	733	666	76.2
35	86.2	33.6	0.867	210	757	702	83.6
40	112.4	46.8	1.363	220	780	738	91.3
45	139.7	61.6	1.99	230	802	773	99.2
50	167.3	77.7	2.76	240	823	808	107.3
55	194.9	95.0	3.67	250	844	842	115.7
60	222.0	113.1	4.71	260	864	876	124.2
65	248.4	131.9	5.88	270	884	908	132.9
70	274.0	151.2	7.19	273.15	890 ± 26	919 ± 30	135.7 ± 4.2
75	298.7	171.0	8.62	280	903	941	141.9
80	322.5	191.0	10.18	290	922	973	151.0
90	368	231.7	13.63	298.15	937 ± 27	999 ± 33	158.6 ± 4.8
100	411	273	17.53	300	940	1005	160.3
110	451	314	21.84	310	958	1036	169.8
120	490	355	26.55	320	975	1066	179.5
130	526	395	31.6	330	992	1097	189.3

Таблица 4.16. Значения параметров уравнения 2.35 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			

Температурная зависимость относительного отклонения рассчитанной теплоемкости от экспериментального значения представлена на рисунке 4.25.

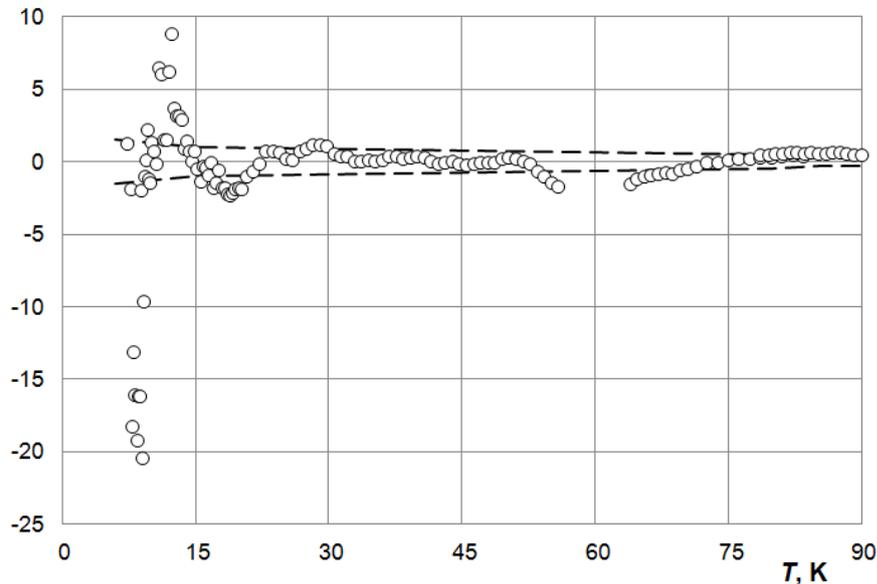


Рисунок 4.25. Температурная зависимость относительного отклонения рассчитанной теплоемкости $C_p(\text{cal})$ от экспериментального значения $C_p(\text{exp})$ (штриховая линия показывает заявленную инструментальную ошибку)

Как и в случае натриевого канкринита, для Са-КАН были проведены оценки энтропии по усеченным температурным интервалам измерений теплоемкости. Результаты расчетов представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.17. Значения энтропии Са-КАН (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при 298.15 К, рассчитанные на основе полного $S_{298.15, \text{полн}}$ (7 – 300 К) и усеченных $S_{298.15, \text{усечI}}$ (80 – 330 К) и $S_{298.15, \text{усечII}}$ (177 – 330 К) температурных интервалов измерений (в скобках приведены отклонения от $S_{298.15, \text{полн}}$ в %)

$S_{298.15, \text{полн}}$	$S_{298.15, \text{усечI}}$	$S_{298.15, \text{усечII}}$
999 (± 3.3) Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	972.5 (–2.7 %)	919.3 (–8.0 %)

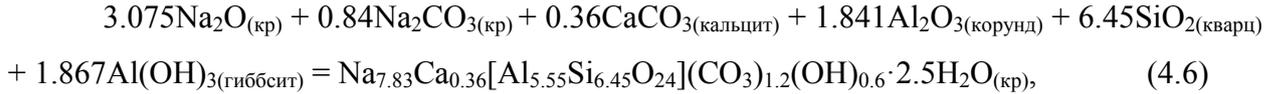
Для выбора метода оценки, позволяющего получать наиболее достоверные данные для этого класса соединения, были рассчитаны значения $S_{298.15}$ с использованием инкрементных схем Латимера и Келли. Результаты расчетов приведены в таблице 4.18. Видно, что в доверительный интервал погрешностей эксперимента попадают только усредненная оценка по методу Келли, хотя при этом разброс значений $S_{298.15}$, полученных при разных способах выбора инкрементов, довольно велик.

Таблица 4.18 Оценка $S_{298.15}$ (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) с помощью разных инкрементных схем для Са-КАН

Формула соединения	Метод Келли	Метод Латимера	Метод Мостафа
$2.715\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.36\text{CaO} \times$ $\times 2.775\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.45\text{SiO}_2 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	1076	950	1116
$3.075\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.84\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.36\text{CaCO}_3 \times$ $\times 2.775\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.45\text{SiO}_2 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	1076	948	1116
$2.415\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{NaOH} \cdot 1.2\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\times 0.36\text{CaO} \cdot 2.775\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.45\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1080	948	1110
$2.775\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{NaOH} \cdot 0.84\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\times 0.36\text{CaCO}_3 \cdot 2.775\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.45\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1080	954	1110
$0.6\text{NaOH} \cdot 1.2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4.83\text{NaAlO}_2 \times$ $\times 0.36\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 6.45\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	912	–	–

Для расчета энтальпии образования кальциевого канкринита мы пересчитали литературные данные по энтальпии образования 14490 ± 16 кДж·моль⁻¹ [23] на другую формульную единицу канкринита. В работе Огородовой с соавт. [23] были использованы образцы канкринита из Хибино-Ловозерского комплекса, т.е. аналогичные нашим, но соединению была приписана другая формула. Так как в настоящей работе был проведен комплексный анализ состава образцов, мы полагаем, что рекомендуемая нами формула более корректно отражает истинный состав минерала. В работе [23] приведены первичные экспериментальные данные по тепловым эффектам в расчете на 1 г образца, поэтому пересчет этих величин на моль фазы другого состава проблем не составляет.

Расчеты проводили с использованием следующего термодимического цикла (аналогично расчету для бескальциевого канкринита):



$$\Delta_f H_{298.15} = \sum_i \nu_i (H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}} H_{973})_i - (H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}} H_{973})_{\text{Ca-КАН}}, \quad (4.7)$$

$$\Delta_f H_{298.15, \text{Ca-КАН}} = \Delta_f H_{298.15} + \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298.15, i}. \quad (4.8)$$

Измеренный тепловой эффект $(H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}} H_{973})$ для канкринита составил 1366 ± 43 кДж·моль⁻¹. Необходимые для расчетов значения $(H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}} H_{973})$ веществ приведены в разделе 2.3.1 обзора литературы, для CaCO_3 (кальцит) использовали значения $(H_{973} - H_{298.15} + \Delta_{\text{sol}} H_{973}) = 185.9 \pm 1.8$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta_f H_{298.15}^\circ = 1207.4 \pm 1.3$ кДж·моль⁻¹ ([23] и [17], соответственно). Энтальпия реакции 4.6 составила -666 ± 43 кДж·моль⁻¹; энтальпия образования кальциевого канкринита при 298.15 К равна -14697 ± 44 кДж·моль⁻¹.

С использованием полученных значений теплоемкости, абсолютной энтропии при 298.15 К (таблица 4.16) и справочных значений энтропии простых веществ [17] была рассчитана энергия Гиббса образования природного канкринита -13738 ± 45 кДж·моль⁻¹.

Полученные данные по термодинамическим свойствам кальциевого канкринита обобщены в таблице 4.19; для сравнения там же приведены данные по кальциевому канкриниту другого состава, изученного в работе [22]. Значения абсолютной энтропии и энтальпии образования в пределах погрешностей совпадают.

Таблица 4.19. Термодинамические функции кальциевых канкринитов при 298.15 К

Формула соединения	$C_{p,298.15}$	$S_{298.15}^\circ$	$\Delta_f H_{298.15}^\circ$	$\Delta_f G_{298.15}^\circ$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		кДж·моль ⁻¹	
$\text{Na}_6\text{Ca}_{1.5}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.5} \times (1.1 \pm 0.4)\text{H}_2\text{O}$ [22]	–	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 [17]); в оригинальной работе [22] расчет не производили

4.5. Выводы по результатам экспериментальных исследований

В результате проведенных экспериментальных исследований впервые получены значения термодинамических свойств в широком интервале температур четырех соединений, относящихся к ключевым фазам процесса Байера. При анализе образцов использован комплекс физико-химических методов анализа, позволивший с высокой степенью достоверности идентифицировать химический и фазовый состав изученных веществ.

При расчете термодинамических функций фаз использованы литературные данные и результаты измерений, проведенных с помощью методов низкотемпературной АК, ДСК и КР в расплаве. Все значения термодинамических свойств охарактеризованы погрешностями. Полученные данные могут быть использованы непосредственно для расчета равновесного состава смесей, образующихся на разных переделах процесса Байера или для разработки новых методов оценки термодинамических функций гидроалюмосиликатов.

При аппроксимации результатов измерений теплоемкости применен новый способ, основанный на использовании комбинаций функций Эйнштейна. Основным преимуществом данного метода перед существующими является возможность описания набора экспериментальных значений теплоемкости в интервале температур начиная от абсолютного нуля до комнатной температуры с помощью единых аналитических зависимостей с ограниченным числом параметров. Впервые проверена возможность использования данного метода для оценки значения энтропии вещества при 298.15 К по усеченному температурному интервалу измерений теплоемкости.

5. 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.

6. 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.

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bayer K.J. A process for the production of aluminum hydroxide. Патенты (Britain 10093, USA 382505, Germany 43977). 1888.
2. Bayer K.J. The pressure leaching of bauxite with NaOH to obtain sodium aluminate solution. Патенты (Britain 5296, USA 515895, Germany 65604). 1892.
3. Еремин Н.И., Наумчик А.Н., Казаков В.Г. Процессы и аппараты глиноземного производства. М.: Metallurgiya. 1980. 360 с.
4. Кузнецов С.И. Производство глинозема. Свердловск: Metallurgizdat. 1956. 116 с.
5. Лайнер А.И. Производство глинозема. Москва: Metallurgizdat, 1961. 620 с.
6. Totten G.E., MacKenzie D.S. Handbook of aluminum. V. 2. Alloy production and materials manufacturing. New York: Marcel Dekker. 2003. 724 p.
7. Power G., Gräfe M., Klauber C. Bauxite residue issues. Part I. Current management, disposal and storage practices // Hydrometallurgy. 2011. V. 108. № 1–2. P. 33–45.
8. Grafe M., Power G., Klauber C. Review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry // CSIRO Doc. DMR-3610. Proj. ATF-06-3 Manag. Bauxite Residues. 2009. P. 51.
9. Liu Y., Lin C., Wu Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method // J. Hazard. Mater. 2007. V. 146. № 1–2. P. 255–61.
10. Liu W., Yang J., Xiao B. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China // Int. J. Miner. Process. 2009. V. 93. № 3–4. P. 220–231.
11. URL: <http://worldwide.espacenet.com/>, <http://www.patenthunter.com/>,
http://www1.fips.ru/wps/wcm/connect/content_ru/ru/inform_resources/inform_retrieval_system/
12. Voronin G.F., Kutsenok I.B. Universal method for approximating the standard thermodynamic functions of solid // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 7. P. 2083–2094.
13. Корнеев В.И., Сусс А.Г., Цеховой А.И. Красные шламы – свойства, складирование, применение. М.: Metallurgiya. 1991. 144 с.
14. Addai-Mensah J., Jones R., Zbik M., Gerson A.R. Sodium aluminosilicate scale formation on steel substrates: Experimental design and assessment of fouling behaviour // Light Met. 2003. P. 25–34.
15. URL: <http://redmud.org/>
16. Klauber C., Gräfe M., Power G. Bauxite residue issues. Part II. Options for residue utilization // Hydrometallurgy. 2011. V. 108. № 1–2. P. 11–32.

17. 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.
18. Глушко В.П. Термические константы веществ. База данных. URL: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>
19. Houtepen C.J.M., Stein H.N. The enthalpies of formation and of dehydration of some AFm phases with singly charged anions // *Cem. Concr. Res.* 1976. V. 6. № 5. P. 651–658.
20. Blanc P., Bourbon X., Lassin A., Gaucher E.C. Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C–S–H // *Cem. Concr. Res.* 2010. V. 40. № 9. P. 1360–1374.
21. Balonis M., Glasser F.P. Calcium nitrite corrosion inhibitor in Portland cement: Influence of nitrite on chloride binding and mineralogy // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 7. P. 2230–2241.
22. 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.
23. Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Олысыч Л.В., Пеков И.В. Канкринит и канкрисилит Хибино-Ловозерского щелочного комплекса: термохимическое и термическое исследования // *Геохимия.* 2009. № 3. P. 275–282.
24. Nikushchenko V.M., Khotimchenko V.S., Rumyantsev P.F., Kalinin A.I. Determination of the standard free energies of formation of calcium hydroaluminates // *Cem. Concr. Res.* 1973. V. 3. № 5. P. 625–632.
25. Hudson L.K., Swansiger T.G. Recovery of sodium aluminate from high-silica aluminous materials. Patent. US3998927. 1976.
26. Zhong L., Zhang Y., Zhang Y. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 172. № 2–3. P. 1629–1634.
27. Gräfe M., Klauber C. Bauxite residue issues. Part IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation // *Hydrometallurgy.* 2011. V. 108. № 1–2. P. 46–59.
28. Palmer S., Frost R., Nguyen T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 1–2. P. 250–267.
29. Ma J., Li Z., Zhang Y., Demopoulos G.P. Desilication of sodium aluminate solution by Friedel's salt (FS: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) // *Hydrometallurgy.* 2009. V. 99. № 3–4. P. 225–230.

30. Fricke R., Jucaitis P. Untersuchungen über die Gleichgewichte in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1930. V. 191. № 3. P. 129–149.
31. Jucaitis P. Über die Zusammensetzung und Konstitution der Alkalialuminate (Sind die Aluminate Hydroxoverbindungen?) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1934. V. 220. № 2. P. 257–267.
32. Sprauer J.W., Pearce D.W. Equilibria in the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C // *J. Phys. Chem.* 1940. V. 44. P. 909–916.
33. Вольф Ф.Ф., Кузнецов С.И. Диаграмма равновесных состояний системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ // *Журн. Прикл. Хим.* 1953. Т. 26. № 3. С. 298–302.
34. Аббасов М.А., Рзазаде П.Ф., Абдурагимова Р.А. Изотермы растворимости в системе $(\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}) - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 70°C // *Азерб. Химич. Журн.* 1969. № 1. С. 101–105.
35. Чаплыгина Н.М., Иткина Л.С., Петрова Е.В. Исследование растворимости и твердых фаз в систем $\text{Na}(\text{K})\text{OH} - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C // *Журн. Неорг. Хим.* 1974. Т. 19. С. 1401–1408.
36. Qiu G.F., Chen N.Y. Phase study of the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // *Can. Metall. Quart.* 1997. V. 36. № 2. P. 111–114.
37. Rayzman V., Filipovich I., Nisse L., Vlasenko Y. Sodium aluminate from alumina-bearing intermediates and wastes // *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 1998. V. 50. № 11. P. 32–37.
38. Ma S.H., Zheng S.L., Zhang Y.F., Zhang Y. Phase diagram for the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at 130°C // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52. № 1. P. 77–79.
39. Zhang Y.F., Li Y.H., Zhang Y. Phase diagram for the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at high alkali concentration // *J. Chem. Eng. Data.* 2003. V. 48. № 3. P. 617–620.
40. Jin W., Zheng, Du H., Xu H.B., Wang S.N., Zhang Y. Phase diagrams for the ternary $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at (150 and 180°C) // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. № 7. P. 2470–2473.
41. Райзман В.Л., Власенко Ю.К., Габуда С.П., Панич А.М. Исследование структуры алюмината натрия методом ЯМР // *Неорг. матер.* 1985. Т. 21. № 12. С. 2064–2068.
42. Bradley S.M., Hanna J.V. ^{27}Al and ^{23}Na MAS NMR and powder X-ray diffraction studies of sodium aluminate speciation and the mechanistics of aluminum hydroxide precipitation upon acid hydrolysis // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 17. P. 7771–7783.
43. Elliot A.G., Huggins R.A. Phases in the system $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 58. № 11–12. P. 497–500.

44. Gessner W., Weinberger M., Müller D., Ni L.P., Chaljapina O.B. Zur Kenntnis der kristallinen Phasen in den Systemen $M_2O - Al_2O_3 - H_2O$ ($M = K, Na$) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987. V. 547. P. 27–44.
45. Weinberger M., Geßner W., Schneider M. Crystal structure of pentanatrium hexahydroxoaluminate dihydroxide, $Na_5[Al(OH)_6](OH)_2$ // *Z. Kristallogr.* 1997. V. 212. P. 236.
46. Massarotti V., Campari-Vigano G., Flor G., Marini A., Farrington G.C., Villa M. X-ray powder diffraction of β -aluminas // *J. Appl. Crystallogr.* 1982. V. 15. P. 471–475.
47. Weinberger M., Geßner W., Schneider M., Müller D. Nonanatrium-bis(hexahydroxoaluminat)-trihydroxid-hexahydrat ($Na_9[Al(OH)_6]_2(OH)_3 \cdot 6H_2O$) – Kristallstruktur, NMR-Spektroskopie und thermisches Verhalten // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996. V. 622. P. 1799–1805.
48. Кузнецов С.И., Деревянкин В.А., Шкляр Р.Ш. К вопросу о "трехнатриевом гидроалюминате" // *Журн. Прикл. Хим.* 1962. Т. 35. С. 2490–2493.
49. Dec S.F., Maciel G.E., Fitzgerald J.J. Solid-state ^{23}Na and ^{27}Al MAS NMR study of the dehydration of $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 25. P. 9069–9077.
50. Kaduk J.A., Pei S.Y. The crystal structure of hydrated sodium aluminate, $NaAlO_2 \cdot 5/4H_2O$, and its dehydration product // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 115. № 1. P. 126–139.
51. Weinberger M., Schneider M., Müller D., Geßner W. Die Kristallstruktur des Natriumoxohydroxoaluminathydrates $Na_2[Al_2O_3(OH)_2] \cdot 1.5H_2O$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. V. 621. P. 679–684.
52. Райзман В.Л., Власенко Ю.К., Сажин В.С., Певзнер И.З. Термодинамический анализ взаимодействий в высокощелочной части системы $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ // *Цв. Мет.* 1982. № 8. С. 36–38.
53. Watling H.R., Sipos P.M., Byrne L., Hefter G.T., May P.M. Raman, IR, and ^{27}Al -MAS-NMR spectroscopic studies of sodium (hydroxy)aluminates // *Appl. Spectrosc.* 1999. V. 53. № 4. P. 415–422.
54. Brown P., Bothe J. The system $CaO - Al_2O_3 - CaCl_2 - H_2O$ at $23 \pm 2^\circ C$ and the mechanisms of chloride binding in concrete // *Cem. Concr. Res.* 2004. V. 34. № 9. P. 1549–1553.
55. Mills S.J., Christy G., Génin J.-M.R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxide // *Mineral. Mag.* 2012. V. 76. № 5. P. 1289–1336.
56. Taylor H.F.W. Cement chemistry. London: Academic Press, 1990. 475 p.

57. Mesbah A., Rapin J.-P., François M., Cau-dit-Coumes C., Frizon F., Leroux F., Renaudin G. Crystal structures and phase transition of cementitious bi-anionic AFm-(Cl⁻, CO₃²⁻) compounds // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 1. P. 261–268.
58. Mesbah A., Cau-dit-Coumes C., Frizon F., Leroux F., Ravaux J., Renaudin G. A new investigation of the Cl⁻-CO₃²⁻ substitution in AFm phases // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 6. P. 1901–1910.
59. Friedel P.M. Sur un chloro-aluminate de calcium hydraté se maclant par compression // *Bull. Soc. Franç. Minéral.* 1897. V. 20. P. 122–136.
60. URL: <http://www.mindat.org/min-1968.html>
61. Kuzel H.J. Röntgenuntersuchung im System 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·nH₂O – 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·nH₂O – H₂O // *Neues Jb. Miner. Monat.* 1966. № 13. P. 193–200.
62. Fischer R., Kuzel H.-J., Schellhorn H. Hydrocalumit: Mischkristalle von ‘Friedelschem Salz’ CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O und Tetracalciumaluminathydrat CaO·Al₂O₃·Ca(OH)₂·12H₂O? // *Neues Jb. Miner. Monat.* 1980. № 7. P. 322–334.
63. Terzis A., Filippakis S., Kuzel H.-J., Burzlaff H. The crystal structure of Ca₂Al(OH)₆Cl·2H₂O // *Z. Kristallogr.* 1987. V. 181. № 1–4. P. 29–34.
64. Rapin J.-P., Renaudin G., Elkaim E., Francois M. Structural transition of Friedel’s salt 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O studied by synchrotron powder diffraction // *Cem. Concr. Res.* 2002. V. 32. № 4. P. 513–519.
65. Renaudin G., Kubel F., Rivera J.-P., Francois M. Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedels salt, 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O // *Cem. Concr. Res.* 1999. V. 29. № 12. P. 1937–1942.
66. Rousselot I., Taviot-Guého C., Leroux F., Léone P., Palvadeau P., Besse J.-P. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: Investigation of the series Ca₂M³⁺(OH)₆Cl·2H₂O (M³⁺: Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, and Sc³⁺) by X-ray powder diffraction // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 167. № 1. P. 137–144.
67. Andersen M.D., Jakobsen H.J., Skibsted J. Characterization of the α-β phase transition in Friedels salt (Ca₂Al(OH)₆Cl·2H₂O) by variable-temperature ²⁷Al MAS NMR spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 2002. V. 106A. № 28. P. 6676–6682.
68. Kirkpatrick R.J., Ping Y., Hou X.Q., Kim Y.K. Interlayer structure, anion dynamics, and phase transitions in mixed-metal layered hydroxides: Variable temperature ³⁵Cl NMR spectroscopy of hydrotalcite and Ca-aluminate hydrate (hydrocalumite) // *Am. Mineral.* 1999. V. 84. P. 1186–1190.

69. Balonis M., Lothenbach B., Le Saout G., Glasser F.P. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems // *Cem. Concr. Res.* 2010. V. 40. № 7. P. 1009–1022.
70. Birnin-Yauri U., Glasser F. Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its solid solutions and their role in chloride binding // *Cem. Concr. Res.* 1998. V. 28. № 12. P. 1713–1723.
71. Sacerdoti M., Passaglia E. Hydrocalumite from Latium, Italy: its crystal structure and relationship with related synthetic phases // *Neues Jb. Miner. Monat.* 1988. № 10. P. 462–475.
72. Nielsen E.P., Herfort D., Geiker M.R. Binding of chloride and alkalis in Portland cement systems // *Cem. Concr. Res.* 2005. V. 35. № 1. P. 117–123.
73. Runčevski T., Dinnebier R.E., Magdysyuk O.V., Pöllmann H. Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data // *Acta Crystallogr.* 2012. V. 68B. P. 493–500.
74. Passaglia E., Sacerdoti M. Hydrocalumite from Montalto di Castro, Viterbo, Italy // *Neues Jb. Miner. Monat.* 1988. № 10. P. 454–461.
75. Dai Y., Qian G., Cao Y., Chi Y., Xu Y., Zhou J., Liu Q., Xu Z.P., Qiao S. Effective removal and fixation of Cr(VI) from aqueous solution with Friedel's salt // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 170. № 2–3. P. 1086–1092.
76. Bothe J.V., Brown P.W. PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at $23 \pm 1^\circ\text{C}$ // *Cem. Concr. Res.* 2004. V. 34. № 6. P. 1057–1063.
77. Манвелян М.Г., Ханамирова А.А. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР. 1973. 299 с.
78. Croker D., Loan M., Hodnett B.K. Desilication reactions at digestion conditions: an in situ X-ray diffraction study // *Cryst. Growth Des.* 2008. V. 8. № 12. P. 4499–4505.
79. Кокшаров Н.И. Материалы для минералогии России. Т. 1. СПб. 1852. 417 с.
80. Лобачев А.Н. Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. Главы: Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Синтез и устойчивость гидроканкринита в растворах NaOH при температурах 200 – 400°C. Изучение растворимости канкрисилита в растворах NaOH при температурах 200 – 400°C (Косова Т.Б., Демьянец Л.Н.). М.: Наука. 1977. С. 19–65.
81. Pauling L. The structure of some sodium and calcium aluminosilicates // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1930. V. 16. № 7. P. 453–459.
82. Bonaccorsi E., Merlino S. Modular microporous minerals: cancrinite-davyne group and C–S–H phases // *Rev. Mineral. Geochem.* 2005. V. 57. № 1. P. 241–290.

83. Bresciani-Pahor N., Calligaris M., Nardin G., Randaccio L. Structure of a basic cancrinite // *Acta Crystallogr.* 1982. V. 38B. P. 893–895.
84. Grundy H.D., Hassan I. The crystal structure of a carbonate-rich cancrinite // *Can. Mineral.* 1982. V. 20. P. 239–251.
85. Hassan I., Grundy H.D. The crystal structure of basic cancrinite, ideally, $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Can. Mineral.* 1991. V. 29. P. 377–383.
86. Jarchow O. Atomanordnung und Strukturverfeinerung von Cancrinit // *Z. Kristallogr.* 1965. V. 422. P. 407–422.
87. Phoenix R., Nuffield E.W. Cancrinite from Blue Mountain, Ontario // *Am. Mineral.* 1949. V. 24. P. 452–455.
88. Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Бутикова И.К., Кобяков И.Б. Кристаллическая структура канкринита // *Кристаллография.* 1981. V. 26. № 1. P. 63–66.
89. Della Ventura G., Gatta G.D., Redhammer G.J., Bellatreccia F., Loose A., Parodi G.C. Single-crystal polarized FTIR spectroscopy and neutron diffraction refinement of cancrinite // *Phys. Chem. Miner.* 2009. V. 36. № P. 193–206.
90. Gatta G.D., Lotti P., Kahlenberg V., Haefeker U. The low-temperature behaviour of cancrinite: an in situ single-crystal X-ray diffraction study // *Mineral. Mag.* 2012. V. 76. № 4. P. 933–948.
91. Liu Q.Y., Navrotsky A., Jove-Colon C.F., Bonhomme F. Energetics of cancrinite: effect of salt inclusion // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2007. V. 98. № 1–3. P. 227–233.
92. Hackbarth K., Gesing T.M., Fechtelkord M., Stief F., Buhl J.-C. Synthesis and crystal structure of carbonate cancrinite $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3.4}$, grown under low-temperature hydrothermal conditions // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. V. 30. P. 347–358.
93. Киселева И.А., Огородова Л.П. Термохимия минералов и неорганических материалов. М.: Научный мир. 1997. 256 с.
94. 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.
95. 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.
96. 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.
97. Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина Э.М., Спиридонов М.Ф. Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита // *Журн. Физ. Хим.* 2011. V. 86. № 9. P. 1609–1611.

98. Киселева И.А. Термодинамические свойства и устойчивость пиропа // Геохимия. 1976. № 6. Р. 845–854.
99. Kiseleva I.A., Kotelnikov A.R., Martynov K.V., Ogorodova L.P., Kabalov Ju.K. Thermodynamic properties of strontianite-witherite solid solution (Sr,Ba)CO₃ // Phys. Chem. Miner. 1994. V. 21. № 6. Р. 392–400.
100. Киселева И.А., Огородова Л.П. Об использовании высокотемпературной калориметрии растворения для определения энтальпий образования гидроксилсодержащих минералов (на примере талька и тремолита) // Геохимия. 1983. № 12. Р. 1745–1755.
101. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения). М.: Изд-во МГУ. 1981. 184 с.
102. Гуревич В.М., Хлюстов В.Г. Калориметр для определения низкотемпературной теплоемкости минералов. Теплоемкость кварца в интервале 9 – 300 К // Геохимия. 1979. № 6. Р. 829–839.
103. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. Р. 623–637.
104. Гавричев К.С., Смирнова Н.Н., Рюмин М.А., Гуревич В.М., Тюрин А.В., Комиссарова Л.Н., Спиридонов Ф.М., Данилов В.П. Низкотемпературная теплоемкость молибдат-фосфата натрия-эрбия Na₂Er(MoO₄)(PO₄) // Журн. Неорг. Хим. 2007. Т. 52. № 10. Р. 1709–1713.
105. Иориш В.С., Толмач П.И. Методика и программа обработки экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости с использованием аппроксимирующего сплайна // Журн. Физ. Хим. 1986. Т. 60. С. 2583–2587.
106. Maier C.G., Kelley K.K. An equation for for the representation of high-temperature heat content data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. Р. 3243–3246.
107. Haas J.L., Fisher J.R. Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data // Am. J. Sci. 1976. V. 276. № 4. Р. 525–545.
108. Newton R.C., Navrotsky A., Wood B.J. Thermodynamics of minerals and melts. Chapter 2. Thermodynamic analysis of simple mineral systems (by Holland T.J.B.). New York: Springer-Verlag. 1981. Р. 19–34.
109. Berman R.G., Brown T.H. Heat capacity of minerals in the system Na₂O – K₂O – CaO – MgO – FeO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂ – TiO₂ – H₂O – CO₂: Representation, estimation, and high temperature extrapolation // Contrib. Mineral. Petr. 1985. V. 89. № 2–3. Р. 168–183.

110. Ходаковский И.Л. О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // Вестник Отделения Наук о Земле РАН. Специальный выпуск. 2012. Т. 4. № 9.
111. Fei Y., Saxena S.K. An equation for the heat capacity of solids // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. № 2. P. 251–254.
112. Тарасов В.В. Теория теплоемкости цепных и слоистых структур // *Журн. физ. химии*. 1950. Т. 24. № 1. С. 111–128.
113. Крестов Г.А., Яцимирский К.Б. Термодинамические характеристики комплексных соединений кобальта (III) хлорпентамминового типа // *Журн. Неорг. Хим.* 1961. Т. 6. № 10. С. 2294–2303.
114. Hatton W.E., Hildenbrand D.L., Sinke G.C., Stull D.R. The chemical thermodynamic properties of calcium hydroxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. № 19. P. 5028–5030.
115. Наумов В.Н., Фролова Г.И., Ногтева В.В., Стабников П.А., Игуменов И.К. Теплоемкость, энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса трис-ацетилацетоната хрома (III) в интервале температур 5 – 320 К // *Журн. Физ. Хим.* 2000. Т. 74. № 10. С. 1745–1749.
116. Bissengaliyeva M.R., Bekturganov N.S., Gogol D.B., Taimassova S.T., Koketai T.A., Bespyatov M.A. Heat capacities of natural antlerite and brochantite at low temperature // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. V. 58. № 11. P. 2904–2912.
117. Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Warmen // *Ann. Phys.* 1907. V. 22. № 1. P. 180–190.
118. Debye P. Zur Theorie der spezifischen Warmen // *Ann. Phys.* 1912. V. 39. № 14. P. 789–839.
119. Shomate C.H., Cook O.A. Low-temperature heat capacities and high-temperature heat contents of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1946. V. 68. № 11. P. 2140–2142.
120. Kelley K.K. Contributions to the data on theoretical metallurgy. Part 9. The entropies of inorganic substances. Revision (1940) of data and methods of calculation. Washington D.C.: US Government Printing Office. 1941. 115 p.
121. King E.G. Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16 K of crystalline calcium and magnesium aluminates // *J. Phys. Chem.* 1955. V. 59. № 3. P. 218–219.
122. King E.G. Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16 K. of aluminates and ferrites of lithium and sodium // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. P. 3189–3190.

123. Kelley K.K., King E.G. Contribution to the data on theoretical metallurgy. Part 14. Entropies of the elements and inorganic compounds. US Bureau of Mines. Bulletin 592. 1961.
124. Шебершнева О.В. Фрактальная модель низкотемпературной теплоемкости твердых неорганических веществ // Автореферат дис. канд. хим. наук. 1996. 21 с.
125. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. 2-е изд. М.: Химия. 1975. 536 с.
126. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука. 1965. 404 с.
127. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба. 1977. 262 с.
128. Воронин Г.Ф. Расчет термодинамических свойств веществ методом молекулярного подобия // Совр. пр. физ. хим. 1972. Т. 6. С. 79–102.
129. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 1. P. 343–348.
130. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbrow S.L. Prediction of standard heats and gibbs free energies of formation of solid inorganic salts from group contributions // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. № 12. P. 4577–4582.
131. Грищенко Р.О., Емелина А.Л. Синтез и термохимические 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.
132. 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.
133. 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.
134. Buhl J.-C. Synthesis and characterization of the basic and non-basic members of the cancrinite-natrodavynite family // Thermochim. Acta. 1991. V. 178. P. 19–31.
135. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries // J. Appl. Crystallogr. 1985. V. 18. № 5. P. 367–370.
136. Boulouf A., Louër D. Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method // J. Appl. Crystallogr. 1991. V. 24. № 6. P. 987–993.

137. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Количественный анализ. 5-е изд. М.: Химия. 1982. 312 с.
138. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шibaкин В.Ф. Автоматический низкотемпературный калориметр // Приб. техн. exper. 1985. № 6. P. 195–197.
139. 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.
140. Press W.H. Numerical recipes. Cambridge: Cambridge University Press. 2007. 1235 p.
141. Bevington P.R., Robinson D.K. Data reduction and error analysis for the physical sciences. Boston: McGraw-Hill. 2003. 336 p.
142. Qiu G.F., Deng H.M., Zeng W.M., Chen N.Y. Composition and spectroscopic studies of hydrated sodium aluminate compounds // Acta Metall. Sin. (English Lett.) 1996. V. 9. № 3. P. 177–180.
143. Watling H. Spectroscopy of concentrated sodium aluminate solutions // Appl. Spectrosc. 1998. V. 52. № 2. P. 250–258.
144. Höhne G.W.H., Hemminger W., Flammersheim H.-J. Differential scanning calorimetry. 2nd ed. Berlin: Springer. 2003. 298 p.
145. Finegold L., Phillips N. Low-Temperature heat capacities of solid argon and krypton // Phys. Rev. 1969. V. 177. № 3. P. 1383–1391.
146. Murch L.E., Giauque W.F. The thermodynamic properties of sodium hydroxide and its monohydrate. Heat capacities to low temperatures. Heats of solution // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 10. P. 2052–2059.
147. Hemingway B.S., Robie R.A., Fisher J.R., Wilson W.H. Heat capacities of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, between 13 and 480 K and magnesite, MgCO_3 , between 13 and 380 K and their standard entropies at 289.15 K, and the heat capacities of calorimetry conference benzoic acid between 12 and 316 K // J. Res. US Geol. Surv. 1977. V. 5. № 6. P. 797–806.
148. Pöllmann H., Kuzel H.-J. Synthesis and polymorphic transformations of solid solutions in the system $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ // Neues Jb. Miner. Monat. 1988. № 5. P. 193–202.
149. Ben Yair M. Studies on stability of calcium chloroaluminate // Isr. J. Chem. 1971. V. 9. P. 529–536.
150. Vieira A.C., Moreira R.L., Dias A. Raman scattering and Fourier transform infrared spectroscopy of $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me = Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrotalcites // J. Phys. Chem. 2009. V. 113C. № 30. P. 13358–13368.

151. Zhang P., Qian G., Cheng H., Yang J., Shi H., Frost R.L. Near-infrared and mid-infrared investigations of Na-dodecylbenzenesulfate intercalated into hydrocalumite chloride (CaAl-LDH-Cl) // *Spectrochim. Acta*. 2011. V. 79A. № 3. P. 548–553.
152. Zhang P., Shi H., Xiuxiu R., Guangren Q., Frost R.L. Na-dodecylsulfate modification of hydrocalumite and subsequent effect on the structure and thermal decomposition // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 104. № 2. P. 743–747.
153. Vieille L., Rousselot I., Leroux F., Besse J., Taviot-Guého C. Hydrocalumite and its polymer derivatives. Part 1. Reversible thermal behavior of Friedel's salt: A direct observation by means of high-temperature in situ powder X-ray diffraction // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 23. P. 4361–4368.
154. Houtepen C.J.M., Stein H.N. The dehydration of some calcium aluminate hydrates, with univalent anions // *J. Colloid Interf. Sci.* 1976. V. 56. № 2. P. 370–376.
155. Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals // *Am. J. Sci.* 1978. V. 278-A. P. 1–229.
156. Ederová J., Šatava V. Heat capacities of C_3AH_6 , $C_4A\bar{S}H_{12}$ and $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ // *Thermochim. Acta*. 1979. V. 31. № 1. P. 126–128.
157. Mercury L., Vieillard P., Tardy Y. Thermodynamics of ice polymorphs and 'ice-like' water in hydrates and hydroxides // *Appl. Geochem.* 2001. V. 16. № 2. P. 161–181.
158. Allada R.K., Navrotsky A., Boerio-Goates J. Thermochemistry of hydrotalcite-like phases in the $MgO - Al_2O_3 - CO_2 - H_2O$ system: A determination of enthalpy, entropy, and free energy // *Am. Mineral.* 2005. V. 90. № 2–3. P. 329–335.
159. Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Розенберг К.А., Олысыч Л.В. Кристаллические структуры низкосимметричных разновидностей канкринита и канкрисилита // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 5. С. 840–846.
160. Hermeler G., Buhl J.-C., Hoffmann W. The influence of carbonate on the synthesis of an intermediate phase between sodalite and cancrinite // *Catal. Today*. 1991. V. 8. P. 415–42.
161. Khomyakov A.P., Camara F., Sokolova E. Carbobystrite, $Na_8[Al_6Si_6O_{24}](CO_3) \cdot 4H_2O$, a new cancrinite-group mineral species from the Khibina alkaline massif, Kola Peninsula, Russia: description and crystal structure // *Can. Mineral.* 2010. V. 48. P. 291–300.
162. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 782 с.
163. Эмиралиев А., Ямзин И.И. Уточнение структуры карбонат-канкринита по нейтронографическим данным // *Кристаллография*. 1982. V. 27. № 1. P. 51–55.

164. Галицкий В.Ю., Грешучников Б.Н., Соколов Ю.А. О форме нахождения воды в канкрините // Журн. Неорг. Хим. 1978. Т. 23. № 11. С. 3152–3154.
165. Ballirano P., Maras A. The crystal structure of a ‘disordered’ cancrinite // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. №. 1. P. 135–141.
166. Kanepit V.N., Rieder E.E. Neutron diffraction study of cancrinite // J. Struct. Chem. 1995. V. 36. № 4. P. 694–696.
167. Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Chukanov N.V., Rozenberg K.A., Olysyh L.V. Crystal structures of low-symmetry cancrinite and cancrisilite varieties // Crystallogr. Reports. 2007. V. 52. № 5. P. 811–818.
168. Zhou D., Schmitt E.A., Zhang Z., Law D., Wight C.A., Vyazovkin S., Grant D.J.W. Model-free treatment of the dehydration kinetics of nedocromil sodium trihydrate // J. Pharm. Sci. 2003. V. 92. №. 7. P. 1367–1376.

8. ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 9.1 Элементный состав Na-КАН по результатам РСМА (в ат%)

Na	Al	Si	Ti	Ca	Fe	Mg	K
13.66	8.70	8.79					
13.21	11.47	11.56	0.25				
11.93	8.68	8.47					
13.46	9.82	9.93					
13.58	9.08	8.74					
11.05	10.10	10.21		0.11			
13.58	8.69	8.39					
13.31	8.61	8.48					
12.40	10.13	10.68					
14.05	9.52	9.40					
13.95	9.29	9.28					
12.97	10.73	10.97					
12.31	9.95	10.07					
12.70	9.05	9.39					
13.31	10.35	10.58					
13.02	10.53	11.24					
13.47	8.39	8.44	0.05		0.16		
13.80	8.21	8.42					
13.66	8.53	8.22	0.05		0.09	0.85	
13.92	8.77	8.58					
11.90	11.37	12.79					
14.29	9.34	8.95					
13.64	8.81	8.45					
14.04	9.50	9.42					
12.81	11.93	10.49					
13.18	10.21	10.29					
13.78	9.22	8.99					
14.31	9.35	9.59	0.08				
13.83	8.72	8.50	0.08	0.07			

Продолжение таблицы 9.1

Na	Al	Si	Ti	Ca	Fe	Mg	K
14.15	9.92	9.83	0.07				
13.84	9.51	9.53					
14.12	10.54	10.36					
13.94	11.00	11.26					
13.39	10.67	11.10					
13.98	9.99	10.36					
13.86	10.49	10.39					
13.95	9.69	9.94					
13.92	9.74	9.65					
14.01	8.70	8.09					
13.79	10.01	10.76					
14.12	8.75	8.91					
13.17	9.76	9.59					
13.36	10.15	11.30					
13.66	9.85	9.74					
14.29	8.48	8.90					
12.75	9.73	9.75					
14.64	9.93	9.58					
12.12	11.96	13.13					
14.23	9.91	10.30					
13.99	9.72	11.36					
13.10	10.62	10.51					
13.95	9.31	9.71	0.14				
13.82	10.82	11.67					
13.38	11.11	11.66					
13.78	9.57	9.31					
14.40	8.85	8.64					
12.52	11.03	11.94					
13.58	9.01	10.16					
13.53	10.37	11.07					
11.93	11.82	13.52					
13.71	9.42	9.58					

Продолжение таблицы 9.1

Na	Al	Si	Ti	Ca	Fe	Mg	K
11.87	8.42	8.57		0.33			2.85
13.67	8.87	8.66					
14.41	9.08	8.70	0.14				
14.27	9.92	10.50					
14.27	9.89	9.97					
14.00	9.16	9.07					
14.42	9.39	9.79					
14.04	9.17	9.29					
14.55	8.85	8.54					
14.14	11.05	12.02					
13.21	8.20	8.54					
11.17	8.73	9.06		0.33			
13.03	7.60	7.65					
12.99	12.17	14.48					
12.90	8.87	8.99					
13.19	9.66	9.79			0.27		
11.74	9.21	9.63			0.07		
12.88	7.29	7.11					
11.77	9.27	10.08					
12.88	7.64	7.39					
12.54	8.62	8.68					
11.89	9.91	10.66					
13.82	9.34	10.59					
13.84	10.74	11.87			0.09		
14.07	9.76	10.03					
12.79	8.25	8.35		0.04			
11.69	7.12	7.50		0.19			

Таблица 9.2 Зависимость удельной теплоемкости (в Дж·г⁻¹·К⁻¹) от температуры (в К) для образца Na-КАН ($m = 0.32353$ г), рассчитанная по данным АК

T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°
“Гелиевая область”		14.72	0.0099	30.77	0.0623	52.23	0.1677	74.91	0.3021
		15.07	0.0106	31.49	0.0656	52.94	0.1746	75.92	0.3037
6.39	0.0007	15.42	0.0110	32.21	0.0685	53.65	0.1790	76.93	0.3029
6.65	0.0011	15.77	0.0112	32.93	0.0729	54.37	0.1832	77.94	0.3094
6.91	0.0014	16.12	0.0115	33.65	0.0762	55.08	0.1925	78.94	0.3161
7.17	0.0009	16.47	0.0125	34.36	0.0799	55.80	0.1914	79.95	0.3208
7.43	0.0011	16.82	0.0130	35.08	0.0824	56.51	0.1944	80.43	0.3236
7.68	0.0014	17.17	0.0141	35.80	0.0841	57.23	0.1996	81.48	0.3327
7.92	0.0018	17.52	0.0138	36.51	0.0887	57.94	0.2025	82.52	0.3372
8.17	0.0019	17.87	0.0146	37.22	0.0935	58.66	0.2044	“Азотная область”, серия 1	
8.41	0.0025	18.21	0.0155	37.93	0.1015	59.37	0.2120		
8.65	0.0024	18.56	0.0165	38.65	0.0999	60.08	0.2153	79.03	0.3146
8.88	0.0032	18.91	0.0174	39.37	0.1049	60.80	0.2148	80.43	0.3236
9.14	0.0035	19.25	0.0178	40.08	0.1092	61.51	0.2202	81.48	0.3327
9.37	0.0039	19.60	0.0187	40.80	0.1112	62.22	0.2287	82.52	0.3372
9.60	0.0039	19.94	0.0203	41.51	0.1146	62.93	0.2298	83.57	0.3398
9.84	0.0049	20.62	0.0222	42.22	0.1181	63.65	0.2332	84.62	0.3411
10.07	0.0047	21.36	0.0242	42.94	0.1225	64.36	0.2379	85.66	0.3471
10.37	0.0055	22.10	0.0265	43.65	0.1269	65.07	0.2421	86.70	0.3523
10.74	0.0064	22.83	0.0288	44.36	0.1301	65.78	0.2477	87.74	0.3570
11.11	0.0066	23.56	0.0309	45.08	0.1344	66.49	0.2497	88.79	0.3617
11.48	0.0070	24.29	0.0339	45.79	0.1391	67.20	0.2558	89.83	0.3655
11.85	0.0080	25.01	0.0376	46.51	0.1422	67.91	0.2573	90.87	0.3718
12.21	0.0077	25.74	0.0384	47.22	0.1452	68.62	0.2621	91.91	0.3768
12.58	0.0079	26.46	0.0423	47.94	0.1491	69.33	0.2648	92.95	0.3794
12.94	0.0084	27.18	0.0444	48.65	0.1537	70.04	0.2686	93.99	0.3840
13.30	0.0081	27.90	0.0479	49.37	0.1581	70.89	0.2728	95.02	0.3946
13.65	0.0087	28.62	0.0517	50.08	0.1609	71.90	0.2802	96.06	0.3928
14.00	0.0095	29.33	0.0555	50.80	0.1642	72.90	0.2827	97.10	0.4012
14.36	0.0097	30.05	0.0580	51.51	0.1660	73.91	0.2926	98.14	0.4081

Продолжение таблицы 9.2

T	C_p°								
99.18	0.4133	131.15	0.5390	162.72	0.6476	193.77	0.7418	224.08	0.8387
100.21	0.4147	132.18	0.5400	163.73	0.6492	194.76	0.7451	225.00	0.8301
101.25	0.4177	133.20	0.5439	164.74	0.6507	195.76	0.7474	225.96	0.8369
102.29	0.4237	134.22	0.5524	165.75	0.6498	196.75	0.7555	226.92	0.8417
103.32	0.4297	135.25	0.5521	166.76	0.6551	197.74	0.7584	227.88	0.8426
104.36	0.4296	136.27	0.5565	167.77	0.6609	198.73	0.7567	228.84	0.8461
105.40	0.4347	137.29	0.5614	168.78	0.6618	199.72	0.7631	229.80	0.8500
106.43	0.4428	138.32	0.5640	169.78	0.6707	200.71	0.7662	230.75	0.8482
107.47	0.4434	139.34	0.5670	170.79	0.6731	201.69	0.7716	231.71	0.8509
108.50	0.4491	140.36	0.5706	171.79	0.6774	202.68	0.7667	232.66	0.8535
109.54	0.4537	141.38	0.5790	172.80	0.6795	203.66	0.7692	233.61	0.8556
110.57	0.4585	142.40	0.5805	173.81	0.6836	204.64	0.7787	234.56	0.8621
111.60	0.4647	143.42	0.5815	174.81	0.6875	205.62	0.7835	235.51	0.8634
112.64	0.4697	144.44	0.5877	175.82	0.6871	206.61	0.7794	236.46	0.8606
113.67	0.4691	145.46	0.5916	176.82	0.6906	207.59	0.7860	237.41	0.8644
114.70	0.4730	146.48	0.5930	177.81	0.6923	208.57	0.7869	238.35	0.8655
115.73	0.4780	147.50	0.5938	178.82	0.6958	209.52	0.7876	239.30	0.8713
116.76	0.4846	148.52	0.5985	179.82	0.6983	210.49	0.7945	240.19	0.8736
117.79	0.4845	149.53	0.6027	180.82	0.7047	211.47	0.7956	241.13	0.8732
118.82	0.4901	150.55	0.6051	181.82	0.7074	212.45	0.8013	242.07	0.8763
119.85	0.4951	151.57	0.6075	182.82	0.7072	213.42	0.8030	243.01	0.8771
120.88	0.4941	152.58	0.6148	183.82	0.7126	214.40	0.8063	243.95	0.8888
121.91	0.4984	153.60	0.6148	184.82	0.7122	215.37	0.8046	244.88	0.8905
122.94	0.5092	154.62	0.6186	185.82	0.7156	216.34	0.8123	245.81	0.8900
123.97	0.5120	155.63	0.6252	186.82	0.7181	217.31	0.8099	246.75	0.8893
125.00	0.5145	156.65	0.6296	187.82	0.7265	218.28	0.8139	247.67	0.8907
126.02	0.5196	157.66	0.6296	188.81	0.7291	219.25	0.8212	248.60	0.8970
127.05	0.5239	158.68	0.6318	189.81	0.7301	220.22	0.8224	249.53	0.9003
128.08	0.5239	159.69	0.6329	190.81	0.7280	221.19	0.8209	250.45	0.9030
129.10	0.5300	160.70	0.6383	191.80	0.7304	222.15	0.8266	251.38	0.8962
130.13	0.5292	161.70	0.6449	192.80	0.7385	223.11	0.8300	252.31	0.8943

Продолжение таблицы 9.2

T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°
253.23	0.9044	92.05	0.3780	113.76	0.4748	135.29	0.5535	156.63	0.6290
254.15	0.9062	93.09	0.3819	114.79	0.4756	136.31	0.5575	157.64	0.6305
255.00	0.9039	94.12	0.3892	115.82	0.4779	137.33	0.5574	158.65	0.6320
255.91	0.9061	95.16	0.3912	116.85	0.4837	138.35	0.5612	159.66	0.6371
256.83	0.9170	96.20	0.3958	117.87	0.4874	139.37	0.5679	160.67	0.6395
257.74	0.9166	97.24	0.3991	118.90	0.4908	140.39	0.5717	161.67	0.6475
258.65	0.9138	98.27	0.4049	119.93	0.4968	141.41	0.5726	162.68	0.6532
“Азотная об- ласть”, серия 2		99.31	0.4069	120.96	0.4997	142.43	0.5766	163.69	0.6501
		100.34	0.4139	121.98	0.5037	143.44	0.5820	164.70	0.6566
79.19	0.3157	101.38	0.4195	123.01	0.5082	144.46	0.5826	165.71	0.6589
80.59	0.3277	102.41	0.4255	124.04	0.5133	145.47	0.5858	166.72	0.6658
81.63	0.3300	103.45	0.4282	125.06	0.5157	146.49	0.5898	167.73	0.6686
82.68	0.3366	104.48	0.4286	126.09	0.5182	147.50	0.5944	168.73	0.6664
83.72	0.3404	105.51	0.4360	127.11	0.5221	148.52	0.5984	169.74	0.6740
84.76	0.3436	106.54	0.4419	128.14	0.5265	149.53	0.6020	170.75	0.6744
85.81	0.3496	107.58	0.4465	129.16	0.5278	150.55	0.6105	171.75	0.6794
86.85	0.3572	108.61	0.4490	130.18	0.5321	151.56	0.6093	172.76	0.6809
87.89	0.3652	109.64	0.4558	131.20	0.5357	152.58	0.6132	173.76	0.6827
88.93	0.3664	110.67	0.4612	132.22	0.5431	153.59	0.6156	174.76	0.6823
89.97	0.3690	111.70	0.4641	133.24	0.5467	154.60	0.6189		
91.01	0.3768	112.73	0.4669	134.27	0.5544	155.62	0.6227		

Таблица 9.3 Результаты высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве для образца Na-КАН (в Дж·г⁻¹)

$(H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{973}^\circ)$	$(H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{973}^\circ)$
1295.36	1307.22
1321.52	1326.18
1361.70	1295.45
1314.77	1316.98
1259.10	1331.72

Таблица 9.4 Элементный состав образца Са-КАН по результатам РСМА (в ат%)

O	Na	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe
65.58	14.32	9.17	10.38		0.55		
66.15	14.48	8.93	9.97		0.47		
63.24	9.36	11.53	12.35	3.31			0.21
66.04	13.43	9.28	10.65		0.60		
65.53	13.77	9.29	10.79		0.62		
65.81	14.05	9.17	10.45		0.52		
65.60	13.68	9.44	10.78		0.51		
63.14	11.51	11.06	12.72	1.11	0.46		
65.31	14.23	9.26	10.69		0.51		
56.16	13.18	8.38	10.57		0.58	1.59	9.54
65.35	11.98	8.57	10.92		0.60	0.35	2.24
64.38	13.68	9.74	11.54	0.14	0.52		
68.97	14.32	7.64	8.74		0.34		
65.72	14.24	8.96	10.41		0.68		
65.90	12.87	9.28	11.23		0.72		
65.28	13.10	9.80	11.09		0.72		
62.57	13.42	10.55	12.02		1.44		

Таблица 9.5 Зависимость удельной теплоемкости (в Дж·г⁻¹·К⁻¹) от температуры (в К) для образца Са-КАН ($m = 0.823188$ г), рассчитанная по данным АК

T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°
“Гелиевая область”		8.69	0.0020	10.22	0.0028	13.12	0.0056	16.11	0.0104
		8.84	0.0018	10.50	0.0031	13.42	0.0060	16.41	0.0111
7.34	0.0008	8.99	0.0024	10.79	0.0032	13.71	0.0065	16.72	0.0116
7.52	0.0006	9.15	0.0022	11.08	0.0034	14.01	0.0069	17.03	0.0124
7.69	0.0010	9.29	0.0021	11.37	0.0039	14.30	0.0073	17.33	0.0131
7.86	0.0014	9.44	0.0022	11.65	0.0041	14.60	0.0078	17.64	0.0137
8.03	0.0014	9.59	0.0023	11.95	0.0042	14.90	0.0082	17.95	0.0146
8.19	0.0016	9.73	0.0025	12.25	0.0044	15.20	0.0088	18.25	0.0153
8.36	0.0018	9.87	0.0026	12.54	0.0049	15.50	0.0094	18.56	0.0162
8.51	0.0018	10.01	0.0027	12.83	0.0053	15.80	0.0098	18.87	0.0171

Продолжение таблицы 9.5

T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°
19.18	0.0179	41.49	0.1161	71.28	0.2712	93.07	0.3667	126.99	0.4987
19.49	0.0187	42.28	0.1205	72.48	0.2764	93.87	0.3700	128.23	0.5029
19.80	0.0196	43.07	0.1246	73.69	0.2820	94.67	0.3737	129.46	0.5073
20.11	0.0206	43.86	0.1287	74.89	0.2873	95.47	0.3767	130.70	0.5114
20.68	0.0221	44.65	0.1330	76.10	0.2926	96.28	0.3804	131.94	0.5153
21.42	0.0245	45.45	0.1374	77.30	0.2980	97.08	0.3838	133.18	0.5197
22.16	0.0269	46.24	0.1415	78.51	0.3035	97.88	0.3872	134.42	0.5240
22.91	0.0293	47.04	0.1456	79.72	0.3088	98.69	0.3909	135.66	0.5276
23.66	0.0320	47.83	0.1499	80.93	0.3141	99.49	0.3940	136.90	0.5320
24.41	0.0349	48.63	0.1542	82.14	0.3192	100.29	0.3972	138.15	0.5357
25.16	0.0381	49.43	0.1580	83.35	0.3248	101.30	0.4025	139.39	0.5402
25.92	0.0412	50.22	0.1621	“Азотная об-		102.51	0.4071	140.64	0.5439
26.68	0.0441	51.02	0.1665	ласть”		103.72	0.4119	141.88	0.5478
27.44	0.0473	51.82	0.1710	78.48	0.3026	104.94	0.4166	143.13	0.5514
28.21	0.0505	52.62	0.1756	79.44	0.3071	106.15	0.4218	144.38	0.5559
28.98	0.0539	53.42	0.1807	80.24	0.3104	107.37	0.4266	145.66	0.5608
29.75	0.0574	54.21	0.1856	81.04	0.3140	108.59	0.4313	146.91	0.5636
30.52	0.0612	55.01	0.1908	81.84	0.3172	109.81	0.4359	148.16	0.5675
31.29	0.0649	55.81	0.1956	82.64	0.3210	111.02	0.4406	149.42	0.5710
32.07	0.0686	56.61	0.2003	83.44	0.3246	112.24	0.4456	150.67	0.5755
32.85	0.0726	62.23	0.2277	84.24	0.3279	113.47	0.4500	151.93	0.5793
33.64	0.0764	63.03	0.2330	85.05	0.3316	114.69	0.4546	153.18	0.5827
34.42	0.0801	63.83	0.2373	85.85	0.3351	115.91	0.4590	154.44	0.5864
35.20	0.0841	64.63	0.2407	86.65	0.3384	117.14	0.4637	155.70	0.5899
35.98	0.0879	65.44	0.2443	87.45	0.3419	118.36	0.4677	156.96	0.5932
36.76	0.0916	66.24	0.2481	88.25	0.3454	119.59	0.4725	158.22	0.5971
37.55	0.0955	67.05	0.2520	89.05	0.3491	120.82	0.4770	159.49	0.6012
38.33	0.0997	67.85	0.2557	89.85	0.3527	122.05	0.4813	160.75	0.6049
39.12	0.1036	68.66	0.2598	90.66	0.3563	123.28	0.4856	162.02	0.6083
39.91	0.1075	69.46	0.2631	91.46	0.3596	124.51	0.4902	163.28	0.6119
40.70	0.1117	70.27	0.2668	92.26	0.3629	125.76	0.4949	164.55	0.6154

Продолжение таблицы 9.5

T	C_p°								
165.85	0.6193	192.89	0.6891	223.28	0.7582	253.71	0.8224	286.24	0.8831
167.13	0.6225	194.19	0.6924	224.60	0.7606	255.02	0.8244	287.53	0.8855
168.40	0.6260	195.49	0.6957	225.92	0.7634	256.34	0.8270	288.81	0.8874
169.67	0.6297	196.80	0.6990	227.24	0.7663	257.65	0.8289	290.09	0.8887
170.95	0.6333	198.11	0.7020	228.63	0.7696	260.26	0.8350	292.64	0.8940
172.22	0.6368	199.42	0.7054	229.95	0.7721	261.57	0.8373	293.91	0.8968
173.50	0.6400	200.73	0.7070	232.59	0.7799	262.88	0.8404	295.18	0.8993
174.78	0.6436	202.05	0.7103	233.91	0.7826	264.18	0.8428	296.45	0.9014
176.06	0.6466	203.37	0.7128	235.23	0.7857	265.49	0.8448	297.72	0.9035
177.34	0.6499	204.69	0.7159	236.54	0.7885	266.79	0.8478	298.99	0.9055
178.62	0.6525	206.02	0.7193	237.86	0.7907	268.09	0.8495	301.73	0.9106
179.91	0.6560	207.41	0.7223	239.18	0.7929	269.40	0.8518	303.38	0.9131
181.19	0.6597	210.06	0.7279	240.50	0.7961	273.34	0.8597	305.04	0.9167
182.48	0.6631	211.38	0.7319	241.81	0.8008	274.63	0.8618	306.70	0.9188
183.77	0.6666	212.71	0.7344	243.13	0.8048	275.93	0.8641	308.37	0.9209
185.06	0.6699	214.03	0.7375	244.45	0.8065	277.22	0.8665	313.40	0.9287
186.40	0.6737	215.35	0.7403	247.07	0.8104	278.52	0.8694	315.10	0.9311
187.70	0.6766	216.67	0.7433	248.39	0.8126	279.81	0.8721	316.79	0.9336
188.99	0.6800	218.00	0.7455	249.77	0.8148	281.10	0.8747	320.23	0.9364
190.29	0.6824	219.32	0.7482	251.08	0.8169	283.67	0.8783	321.94	0.9404
191.59	0.6859	221.96	0.7550	252.40	0.8193	284.96	0.8805	323.67	0.9429