

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИДИТА $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ И.А.Киселева, Л.П.Огородова, Л.В.Мельчакова, Т.И.Гетманская*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва

*Всероссийский институт минерального сырья, Москва

Вестник ОГТГН РАН № 5 т.1(15) 2000

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term3

Кридит — сложный кальциево-алюминиевый фторид - $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, впервые обнаруженный в Колорадо (США), а впоследствии многократно описанный в гипергенных и рудных образованиях Мо-W месторождений Центрального Казахстана [1,2]. Исследования кридита проводились химическими, рентгенометрическими, оптическими и термическими методами [1-3]. Изучения термодинамических характеристик кридита ранее не проводилось. В настоящей работе приводятся первые данные по термодинамическим свойствам природного кридита (теплоемкости, энтальпии и свободной энергии образования), полученные различными калориметрическими методами.

Исследованный нами кридит (Акчатау, Казахстан) представлен прозрачными кристаллами, выделенными из сростков и друз поздних стадий гидротермального процесса. Химический анализ, проведенный микрохимическим методом С.В.Пурсовой (ВИМС), показал близость изучаемого образца к теоретическому составу. Кристаллохимическая формула, рассчитанная на 5 катионов, следующая: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{8.25}(\text{OH})_{1.75}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$. Соотношение F/OH в минерале является более высоким, чем во всех изученных ранее составах. При рентгенографическом исследовании была подтверждена моноклинная симметрия кридита и получены размеры элементарной ячейки, близкие к литературным данным [3].

Поведение кридита при нагревании, изученное нами методами дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализом и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), характеризуется двумя четко выраженными эндотермическими процессами. Первый из них происходит при 430-450°C и связан с потерей воды и гидроксильной группы (около 11%). Как показали измерения методом ДСК процесс обезвоживания сопровождается поглощением 220.3 ± 4.1 кДж/моль. Второй эндозэффект с максимумом при 815°C связан с обратимым фазовым превращением в продуктах разложения кридита. Экзоэффекты при температурах около 540°C и 730°C незначительны. Состав продуктов прокаливании до 1400°C многофазен, потеря массы достигает 32%.

Калориметрические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК («Mettler TA-2000B») и высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Кальве «Setaram».

Теплоемкость кридита измерена в интервале температур 280-610 К в потоке азота со скоро-

стью сканирования 5-10 К/мин. Калибровка осуществлялась по теплоте и температуре плавления металлического индия (99.9999% чистоты). По результатам измерений теплоемкости рассчитана зависимость теплоемкости кридита от температуры в интервале 298,15-610 К: $C_p = 423.80 + 379.45 \cdot 10^{-3} \cdot T - 88.70 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$, Дж/моль·К (максимальная ошибка аппроксимации $\pm 1.3\%$).

Энтальпия образования кридита определялась, исходя из сложного термохимического цикла, включающего предварительное обезвоживание образца при 717 К (температура дегидратации) и последующее растворение полученного обезвоженного продукта. Тепловой эффект процесса обезвоживания кридита определялся методом сброса образцов от комнатной температуры в калориметр, находящийся при температуре 717 К, при этом измерялась суммарная величина, связанная с теплопоглощением образца и процессом его обезвоживания при 717 К — $[(H_{717}^0 - H_{298.15}^0) + \Delta H_{\text{обезв.717}}^0]$. При сбросе обезвоженного кридита измерялось только его теплопоглощение $[(H_{717}^0 - H_{298.15}^0)]$ и из этих экспериментальных данных рассчитывалась энтальпия реакции обезвоживания. Растворение обезвоженного продукта проводилось методом сброса в калориметр, содержащий расплав-растворитель состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ при $T=973$ К и при этом измерялась суммарная функция, включающая теплоту растворения и тепло-содержание образца — $[(H_{973}^0 - H_{298.15}^0) + \Delta H_{\text{раств.973}}^0]$.

Калибровку прибора проводили методом сброса образцов корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в экспериментах по обезвоживанию кридита и Pt в экспериментах по растворению в расплаве. Взвешивание проводилось с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ мг.

Энтальпию образования кридита из элементов рассчитывали, используя экспериментальные данные (табл. 1) как сумму энтальпий реакций обезвоживания кридита и образования обезвоженного продукта из составляющих его соединений: CaO, CaSO_4 , CaF_2 и AlF_3 .

Энтропия кридита оценена аддитивно с помощью метода Латимера из стандартных значений энтропий составляющих этот минерал катионов и анионов. Используя оцененное значение энтропии кридита и определенную нами величину энтальпии его образования, а также необходимые справочные данные, мы рассчитали стандартную свободную энергию Гиббса образования кридита из элементов при 298.15 К — ΔG_f^0 (табл. 2). Полученные термодинамические характеристики кридита могут быть использованы при рассмотрении физико-химических условий его образования в низкотемпературных природных условиях.

1. Ермилова Л.П., Молева В.А. ДАН СССР. 1953, 88, 5, 905.
2. Мирошниченко А.В. Изв. АН Каз. ССР. 1955, вып.119,199.
3. Борисов С.В., Брусенцов Ф.А., Клевцов Р.Ф., Белов НВ. ДАН СССР. 1964, 155, 6, 1082.

Таблица 1

Результаты экспериментальных исследований кридита

Соединение	Измеряемая величина	кДж/моль
Кридит	$[(H^{\circ}_{717}-H^{\circ}_{298.15})+\Delta H^{\circ}_{\text{обезв.717}}]$	$458.8 \pm 3.7 (7)$
Обезвоженный кридит	$(H^{\circ}_{717}-H^{\circ}_{298.15})$	$185.4 \pm 0.8 (12)$
Обезвоженный кридит	$[(H^{\circ}_{973}-H^{\circ}_{298.15})+\Delta H^{\circ}_{\text{раств.973}}]$	$498.8 \pm 5.2 (10)$

Таблица 2

Термодинамические свойства кридита $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{8.25}(\text{OH})_{1.75}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$
(М.м.=492.787 г/моль)

V° см ³ /моль	S° Дж/моль·К	ΔH°_f кДж/моль	ΔG°_f кДж/моль	C°_p Дж/моль·К
178,0	501 ¹	-7379.6±1.2	-6866	437.2

¹ – оценка методом Латимера