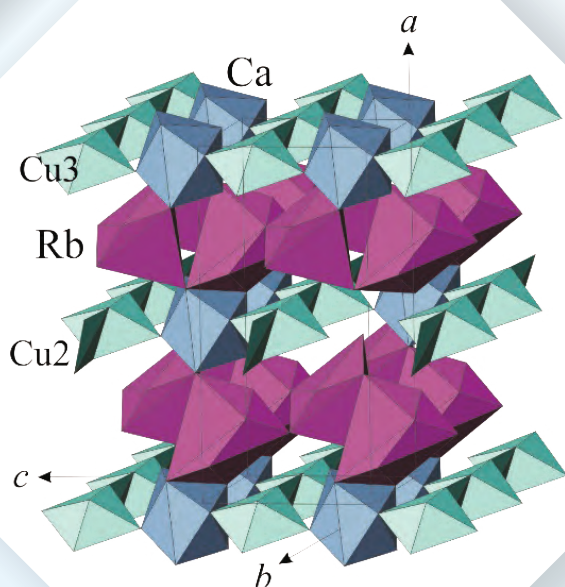
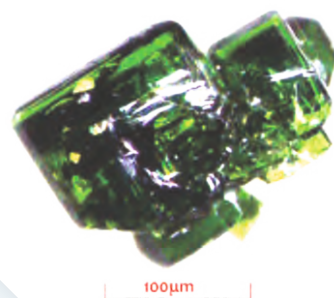


**ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2018)**



Москва, 18–19 апреля 2018 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПИРОХЛОРА В РАСТВОРАХ NaF ПРИ 800°C, 170 – 230 МПа. Редькин А.Ф., Котова Н.С.	
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF PYROCHLORE SOLUBILITY IN NaF SOLUTIONS AT 800 °C, 170 – 230 MPa. Redkin A.F., Kotova N.P.</i>	229
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ РУДООБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА. Сильянов С.А., Некрасова Н.А.	
<i>THERMODYNAMIC CONDITIONS OF ORE FORMATION AT GOLD DEPOSITS OF THE YENISEI RIDGE. Silyanov S.A., Nekrasova N.A.</i>	232
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ. Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю.	
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF FLUORIDE COMPLEXES OF ZIRCONIUM IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS. Tarnopolskaia M.E., Bychkov A.Yu.</i>	236
КОЭФФИЦИЕНТЫ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ Fe И Al В МАГНЕТИТЕ И ГЕМАТИТЕ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В., Логинов Б.А., Попович А.А., Баранов Г.В., Князев М.И.	
<i>COCRYSTALLIZATION COEFFICIENTS OF ELEMENTS OF Fe GROUP AND Al IN MAGNETITE AND HEMATITE AND THE EFFECT OF SUPERFICIAL SEGREGATION. Tauson V.L., Smagunov N.V., Lipko S.V., Loginov B.A., Popovich A.A., Baranov G.V., Knyazev M.I.</i>	238
СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ	243
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА (ВГК), ВЫРАЩЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 240–720°C И ДАВЛЕНИЯХ 5–150 МПа. Балицкий В.С., Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Некрасов А.Н., Бубликова Т.М..	
<i>GERMANIUM DISTRIBUTION IN HIGH-GERMANIUM QUARTZ CRYSTALS (HGQ), GROWN IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS AT TEMPERATURES OF 240–720 °C AND PRESSURES OF 5–150 MPa. Balitsky V.S., Setkova T.V., Balitskaya L.V., Nekrasov A.N., Bublikova T.M.</i>	243
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ФОСФАТОВ МЕДИ. Волков А.С., Димитрова О.В., Ямнова Н.А., Гурбанова О.А., Аксенов С.М.	
<i>HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW COPPER PHOSPHATES. Volkov A.S., Dimitrova O.V., Yamnova N.A., Gurbanova O.A., Aksenov S.M.</i>	247
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВА-СОДЕРЖАЩИХ РОМЕИТОВ. Редькин А.Ф., Некрасов А.Н.	
<i>HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Ba-BEARING ROMEITES. Redkin A.F., Nekrasov A.N.</i>	251
ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОТЯЖЁННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М.	
<i>INFLUENCE OF THE GROWTH RATE ON THE FORMATION OF THE DETECTED DEFECTS IN DIAMOND CRYSTALS. Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M.</i>	254
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ	257
РЕАЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ Hg ₂ O в Hg(ж) И ГАЗОГИДРАТА РТУТИ ПО ДАННЫМ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ СКРЕЙНЕНМАКЕРС. Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.	
<i>REALITY OF FORMATION OF Hg₂O SOLUTION IN LIQUID MERCURY AND MERCURY GASHYDRATE ACCORDING TO TOPOLOGICAL ANALYSIS DATA BY THE SKRAINEMAKERS METHOD. Alekhin Yu.V., Fiaizullina R.V., Bychkov D.A.</i>	257
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕРНИИТА (Cu ₂ CdSnS ₄). Баранов А.В., Столярова Т.А., Осадчий Е.Г., Бричкина Е.А.	
<i>CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF ČHERNYITE (Cu₂CdSnS₄). Baranov A.V., Stolyarova T.A., Osadchii E.G., Brichkina E.A.</i>	261

УДК 544.332

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕРНИИТА ($\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$)**Баранов А.В.^{1,2}, Столярова Т.А.², Осадчий Е.Г.², Бричкина Е.А.²**¹Геологический ф-т, МГУ, Москва, ²ИЭМ РАН, Черноголовка (stolyar@iem.ac.ru, baranov.alex911@mail.ru, euo@iem.ac.ru)**CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF ČHERNYITE ($\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$)****Baranov A.V.^{1,2}, Stolyarova T.A.², Osadchii E.G.², Brichkina E.A.²**¹Department of Geology of MSU, Moscow, ²IEM RAS Chernogolovka (stolyar@iem.ac.ru, baranov.alex911@mail.ru, euo@iem.ac.ru)

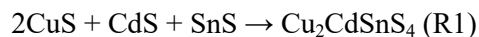
Abstract. Standard enthalpy of chernyite ($\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$) formation have been from calorimetric measurements of reaction $2\text{CuS} + \text{CdS} + \text{SnS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ enthalpy (reaction of chernyite formation from synthetic sulfides). The measurements were carried on with vacuum-blocked calorimeter. As a result, using literature data for the binary sulfides the standard enthalpy of chernyite formation from the elements were obtained $\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4) = -(432.7 \pm 4.56) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords: standard enthalpy, chernyite, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, calorimetric method

Черниит ($\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$) – сложный сульфид из группы станнина. Встречается крайне редко. Назван в честь канадского минералога доктора Черны. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Пространственная группа I-42m. Образует мелкие зёрна размеров до 200 мкм. Первоначально был найден в пегматитовом руднике Танко (Канада). Встречается в редкометалльных гранитных пегматитах. Образует ассоциации с кестеритом и станнином (Осадчий Е.Г., Сорокин В.И., 1989).

В литературе нет термодинамической информации по данному минералу, что делает невозможными исследования равновесий с его участием. Станнины являются полупроводниками с дырочной проводимостью, в связи с чем в последние годы изучаются в качестве поглощающего материала для элементов солнечных батарей. Технологии получения и условия применимости связаны с физическими свойствами кристаллов, поэтому отсутствие физико-химических данных на сегодняшний день является одним из основных факторов, сдерживающих прикладные разработки на основе этих материалов (Jackson A.J. and Walsh A., 2014; Hall S.R., 1978).

В настоящей работе стандартная энтальпия образования черниита была определена экспериментально калориметрическим методом с помощью вакуумно-блочного калориметра (Васильев Я.В., Соболева М.С., 1962), разработанного в ИЭМ РАН и предназначенного для прямого определения теплоты реакции, проходящей в калориметрическом сосуде. Следующая реакция была проведена в ходе эксперимента:



Пробные измерения по синтезу показали, что черниит образуется при быстром (примерно $250 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) нагреве до температуры 1033 К.

Исходные сульфиды были взяты в таком количестве, чтобы получилось 1.2 - 1.3 грамма черниита.

Ошибка взвешивания составила не более 0,0001 грамма. Параметры опытов и полученные результаты энтальпий реакций (R1) приведены в таблице 1. Средняя погрешность рассчитывалась для уровня значимости 95% (Налимов В.В., 1960).

В результате для реакции (R1) получено:

$$\Delta(\text{R1})H_{298.15} = -(60.10 \pm 1.3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Стандартная энтальпия образования черниита из элементов согласно реакции (R1) определены следующим образом:

$$\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4) = \sum \Delta_f H_{298.15}^0(\text{сульфидов}) + \Delta(\text{R1})H_{298.15}^0$$

Подставив в формулу значения стандартных энтальпий исходных сульфидов из литературы (Медведев В.А. и др.), получим:

$$\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4) = -(432.7 \pm 4.56) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Таблица 1. Энтальпия образования черниита из сульфидов, реакция (R1)

Номер опыта	Навеска, г	$\Delta R + \delta$, Ом	Количество тепла, выделившееся в опыте			$\Delta(R1)H_{298.15}^0$, кДж×моль ⁻¹
			общее	на нагревателе	в реакции	
1	1.2000	11.6616	62353.4	62207.6	145.8	59.11
2	1.4000	13.3519	77640.9	77462.5	178.1	61.89
3	1.5000	13.3486	77620.8	77440.5	180.3	58.47
4	1.6000	13.3109	77401.5	77201.1	200.4	60.93
среднее						60.10±1.3

Примечание (*) $\Delta R + \sigma$ - изменение показаний термометра сопротивления с поправкой на теплообмен. В опыте 1 – тепловое значение калориметра $W = (5346.9 \pm 2.0) \text{ Дж Ом}^{-1}$, 2–4 $W = (5814.9 \pm 2.0) \text{ Дж Ом}^{-1}$

Авторы признательны инженерам М.В. Фокееву и Н.Н. Жданову за проведение калориметрических опытов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-05-00700.

Литература

- Васильев Я.В., Соболева М.С. Калориметр для определения теплот высокотемпературных процессов // Журн. фнз. хим. – 1962. – Т. 36. – С. 907-909.
- Медведев В.А. и др. Термические константы веществ // Спр./Под ред. Глушко ВП, Медведева В.А., Бергмана Г.А. и др. – 1966. – №. 7.
- Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: «НАУКА», 1960, 354 с.
- Осадчий Е.Г., Сорокин В.И. Станнинсодержащие сульфидные системы. – М.: Наука, 1989. – 136 с.
- Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. Автоматизация процесса измерения электрической энергии высокотемпературной калориметрической установки // Измерительная техника. – 1978. – №. 2. – 60 с.
- Jackson A. J., Walsh A. Ab initio thermodynamic model of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Т. 2. – №. 21. – С. 7829-7836.
- Hall S.R., Szymanski J. T., Stewart J. M. Kesterite, $\text{Cu}_{<2}(\text{Zn, Fe})\text{SnS}_{<4}$, and stannite, $\text{Cu}_{<2}(\text{Fe, Zn})\text{SnS}_{<4}$, structurally similar but distinct minerals // The Canadian Mineralogist. – 1978. – Т. 16. – №. 2. – С. 131-137.