

Химия твердого тела

УДК 548.3+548.314+348.314.5+536.75

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И ЭНТАЛЬПИЙНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТА- И ОРТОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин

С использованием модели эффективных ионных радиусов, принципа метаморфозы кристаллических структур в квазикубические и авторской методики расчета энтальпии кристаллической решетки впервые рассчитана стандартная энтальпия образования газообразного аниона SiO_3^{2-} , составившая $715,648 \pm 0,067$ кДж·моль⁻¹. В качестве исходных данных для расчетов использованы справочные сведения о рентгеновских и термодинамических (стандартные энтальпии образования) характеристиках метасиликатов щелочных Na, K и щелочноземельных Ca, Sr, Ba металлов, а также ортосиликатов Ca, Sr, Ba. Для метасиликатов Rb, Cs, Fr, Ra и ортосиликатов Ra сделаны предсказательные вычисления энтальпий межструктурных взаимодействий, энтальпий кристаллических решеток и стандартных энтальпий образования кристаллических соединений.

Ключевые слова: ортосиликаты, метасиликаты, силикат-ион, щелочные металлы, щелочноземельные металлы, стандартная энтальпия образования.

Введение

Мантия Земли основана на изверженных силикатных (базальты ~50 % SiO_2) и алюмосиликатных (граниты ~70 % SiO_2 , ~15 % Al_2O_3), породах, содержащих их различные минералы, продукты превращений, разрушений до осадочных пород. Это главные источники рудных масс.

Силикаты кристаллизуются во всех семи сингониях в разнообразных структурах. Поэтому возникла необходимость расчета минимального радиуса SiO_3^{2-} как основной анионной структурной единицы. Хотя газообразный силикат-ион – редкость в обычных условиях, но он и его свойства являются ключевым и связующим звеном в цепочке расчетов авторской модели: близкие значения $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$, полученные для однотипных силикатов щелочных и щелочноземельных металлов, кристаллизующихся в одинаковых структурах, подтверждают адекватность модели в целом. Проведение подобных расчетов стало возможным в результате использования моделей эффективных ионных радиусов [1] и метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую [2], что показано в работе [3]. Полученные результаты открыли возможность решения интересной и актуальной задачи – расчетов ряда энтальпийных характеристик (энтальпии межструктурного электромагнитного взаимодействия, энтальпии кристаллической решетки, стандартных энтальпий образования (СЭО) веществ и их составляющих) экспериментальное определение которых или затруднено, или невозможно. В свое время это уже было показано на примерах вычислений СЭО 24 однозарядных простых и сложных анионов халькогенов, первого и второго сродства к электрону, уточнений третьего и четвертого потенциалов ионизации редкоземельных металлов и Th–Pu [1]. В соответствии с моделью [1] были выполнены расчеты энтальпии кристаллической решетки для веществ, кристаллизующихся в различных вариантах кубической сингонии. Следующая задача, которая может быть решена – установление взаимосвязи структурных и термических характеристик в веществах, кристаллизующихся в других сингониях.

Результаты расчетов и их обсуждение

По определению энтальпия (разрушения) кристаллической решетки

$$\Delta_p H(K_y A_z) = y \Delta_f H^\circ(K^{z+}, \text{г}) + z \Delta_f H^\circ(A^{y-}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(K_y A_z, \text{к}). \quad (1)$$

С другой стороны, в соответствии с моделью [1]

$$\Delta_p H(K_y, A_z) = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta H_0 = 114,174 z_K^2 z_A^2 f_1$ – энтальпия нуля отсчета, $\Delta H_{вз} = 103,7074 A_M z_K z_A K f_2 r_p^{-1}$ – энтальпия электромагнитного взаимодействия. Числовые коэффициенты ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) представляют собой комбинацию фундаментальных физических констант [1]; z_K, z_A – формальные заряды катиона и аниона соответственно (степень окисления с учетом числа частиц); A_M – число Маделунга конечной структуры (квазикубической); K – координационное число катиона; f_1 и f_2 – функции структуры, представляющие собой комбинацию структурных констант исходной ($f_{исх}$, «память») и конечной ($f_{кк}$, квазикуба) структур; r_p – межструктурное расстояние в ячейке квазикуба. Математический аппарат модели, по сути, сводится к совместному решению уравнений (1) и (2). Проиллюстрируем применение модели.

Энтальпийные характеристики метасиликатов щелочных металлов Me_2SiO_3 . Силикаты щелочных металлов кристаллизуются в ромбической (Р) сингонии. Исходные данные:

$$z_K = z_{Me^+} \cdot n_{Me^+} = 1 \cdot 2 = 2; \quad z_A = z_{SiO_3^{2-}} \cdot n_{SiO_3^{2-}} = 2 \cdot 1 = 2;$$

$$A_M = A_M (CaF_2^*) = 1,259695; \quad K = 6;$$

$$f_1 = f_P f_{кк} = \sqrt{3} \frac{\sqrt{2}}{2} = 1,224745^{**}, \quad f_2 = f_{прим} + f_{кк} = 1 + \left(3 \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 2,5;$$

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot (1^2 \cdot 2) \cdot (2^2 \cdot 1) \cdot 1,224745 = 1118,672;$$

$$\Delta H_{вз} = 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 2,5 r_p^{-1} = 7838,3815 r_p^{-1}.$$

Тогда окончательно уравнение (2) для соединений типа Me_2SiO_3 будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta_p H = 1118,672 + 7838,3815 r_p^{-1}. \quad (3)$$

Для метасиликатов щелочных металлов уравнение (1) примет вид:

$$\Delta_p H(Me_2SiO_3) = 2 \Delta_f H^\circ(Me^+, \gamma) + \Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) - \Delta_f H^\circ(Me_2SiO_3, \kappa). \quad (4)$$

Решим это уравнение относительно неизвестной величины $\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma)$:

$$\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = \Delta_p H(Me_2SiO_3) - 2 \Delta_f H^\circ(Me^+, \gamma) + \Delta_f H^\circ(Me_2SiO_3, \kappa). \quad (5)$$

Тогда, для метасиликата калия K_2SiO_3

$$\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = \Delta_p H(K_2SiO_3) - 2 \Delta_f H^\circ(K^+, \gamma) + \Delta_f H^\circ(K_2SiO_3, \kappa).$$

Или, используя уравнение (3)

$$\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = (1118,672 + 7838,3815 r_p^{-1}) - 2 \Delta_f H^\circ(K^+, \gamma) + \Delta_f H^\circ(K_2SiO_3, \kappa).$$

После подставки в уравнение известных справочных данных по K_2SiO_3 ($r_p = 3,53796 \text{ \AA}$ [1]; $\Delta_f H^\circ(K^+, \gamma) = 514,007 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ [4]; $\Delta_f H^\circ(K_2SiO_3, \kappa) = 1590,338 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ [5]) получим $\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = 715,831 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Аналогичные вычисления по данным для метасиликата натрия Na_2SiO_3 дают значение $\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = 715,619 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Средняя величина стандартной энтальпии образования газообразного силикат-иона по результатам двух расчетов составляет $715,725 \pm 0,106 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

* Аналогия строится на принципе пространственного подобия: молекулы типа AB_2 ($A = Ca, SiO_3^{2-}$).

** Методика и результаты расчетов структурных характеристик рассмотрены ранее в работе [3].

Химия твердого тела

Хорошая согласованность величины $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$ позволяет использовать ее для других расчетов. В справочной литературе не найдены значения $\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$ для метасиликатов рубидия, цезия и франция. Поэтому уравнение (4) для этих соединений решается относительно $\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) - \Delta_p H(\text{Me}_2\text{SiO}_3)$$

с использованием полученного ранее среднего значения $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$.

Исходные данные и результаты некоторых расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энтальпийные характеристики метасиликатов щелочных металлов Me_2SiO_3

Me $r(\text{Me}^+)$, [1]	r_p , [1]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г})$, [4]	$-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$, [5] $-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$, ур. (4)	$\Delta_p H$, ур. (3)	$\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$, ур. (5)
1	2	3	4	5	6
Na 0,94880	3,29400	609,542	1563,561±5,021 1563,453	3498,264	715,619
K 1,33053	3,53796	514,007	1590,338±5,021 1590,444	333,183	715,831
Rb 1,48148	3,65655	490,129	– 1566,345	3262,328	(715,725±0,106)
Cs 1,68161	3,82375	458,402	– 1535,060	3168,589	(715,725±0,106)
Fr 1,71438	3,85194	455,235	– 1527,395	3153,590	(715,725±0,106)

Таким образом, с использованием модели расчета энтальпии кристаллической решетки [1] впервые определена стандартная энтальпия образования частицы SiO_3^{2-} в газообразном состоянии. Вычислены энтальпии электромагнитного взаимодействия $\Delta H_{\text{вз}}$ и энтальпии кристаллических решеток $\Delta_p H$ метасиликатов щелочных металлов. Для соединений Me_2SiO_3 , где Me – это Rb, Cs и Fr, полученные значения $\Delta H_{\text{вз}}$, $\Delta_p H$ и $\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$ имеют предсказательный характер.

Энтальпийные характеристики метасиликатов щелочноземельных металлов MeSiO_3 . Метасиликаты щелочноземельных металлов кристаллизуются в различных сингониях. Для исследования выбрана одна из структур моноклинной сингонии, для которой в справочной литературе приведены наиболее полные данные. Методика расчетов необходимых структурных характеристик силикатов подробно изложена в [3]. В расчетах были использованы следующие констан-

ты: структурная постоянная $\alpha = \frac{3}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4} = 0,487139$; за базовую структуру при определении де-

баевского радиуса экранирования принята структура сфалерита $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{ZnS}) = 17,418081$ [1], тогда окончательно дебаевский радиус экранирования $r_D = 19,051525$; функция заряда

$$f(z) = \left(1 + \sqrt{2 \cdot 2 - 1}\right) = 2,732051; \text{ структурная функция } f(c) = \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\right)^{-1} \cdot 2(\sqrt{2} - 1) = 0,396631.$$

Результаты вычислений межструктурных расстояний r_p этих силикатов представлены в табл. 2 (колонка 2).

Таблица 2

Энтальпийные характеристики метасиликатов щелочноземельных металлов MeSiO_3

Me $r(\text{Me}^{2+})$, [1]	r_p , [3]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, [6]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeSiO}_3, \text{к})$, [6] $-\Delta_f H^\circ(\text{MeSiO}_3, \text{к})$, ур. (7)	$\Delta_p H$, ур. (6)	$\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$, ур. (7)
1	2	3	4	5	6
Ca 1,01202	3,39721	1919,167± ±0,837	1633,559±1,674 1633,512	4268,282	715,556
Sr 1,15779	3,47351	1780,677± ±2,092	1666,613±2,052 1666,660	4162,940	715,650
Ba 1,36361	3,61074	1653,140± ±1,255	1615,948±2,636 1615,948	3984,691	715,603
Ra 1,38269	3,62467	1521,023± ±8,368	– 1630,715	3967,341	(715,603±0,030)

Для метасиликатов щелочноземельных металлов характерны следующие исходные данные.

$$z_K = z_A = 2;$$

$$A_M = A_M(\text{CaF}_2) = 1,259695; K = 6;$$

$$f_1 = f_M f_{\text{КК}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{1}{2} = 0,288675, f_2 = f'_M f'_{\text{КК}} = 3\sqrt{3} \cdot 1 = 5,196152.$$

Слагаемые уравнения (2) после подстановки:

$$\Delta H_0 = -114,174 \cdot (2^2 \cdot 1) \cdot (2^2 \cdot 1) \cdot 0,288675 = -527,347;$$

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 5,196152 r_p^{-1} = 16291,770 r_p^{-1}.$$

Окончательно уравнение (2) для MeSiO_3 (Me – щелочноземельные металлы) выглядит:

$$\Delta_p H = -527,347 + 16291,770 r_p^{-1}. \quad (6)$$

Уравнение (1) применительно к метасиликатам щелочноземельных металлов примет вид:

$$\Delta_p H(\text{MeSiO}_3) = \Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(\text{MeSiO}_3, \text{к}). \quad (7)$$

С помощью уравнений (6) и (7), используя справочные данные, может быть рассчитана стандартная энтальпия образования СЭО газообразного силикат-иона $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$.

Необходимые исходные данные и результаты расчетов по метасиликатам кальция, стронция и бария помещены в табл. 2. По результатам трех вычисления среднее значение $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$ составило $715,603 \pm 0,030$, что хорошо согласуется с величиной, полученной ранее для метасиликатов щелочных металлов (см. табл. 1). Обратным ходом расчета с использованием среднего значения $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$ получены предсказательные значения СЭО кристаллического метасиликата радия.

Энтальпийные характеристики ортосиликатов щелочноземельных металлов Me_2SiO_4 ($2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$). Ортосиликаты щелочноземельных металлов кристаллизуются в ромбической сингонии (структура K_2SO_4 , $\text{Pnam} - 4$). Структурные характеристики, необходимые при определении термических констант, получены по методике, изложенной в работе [3]. При проведении

расчетов использованы следующие константы. Структурная постоянная $\alpha = \alpha_p \alpha_{\text{КК}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4} = 0,487139$. Дебаевский радиус экранирования $r_D = r_D^\circ f(z) f(c) = 14,892723$. При этом в качестве базовой принята структура флюорита $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{CaF}_2) = 15,418081$, что следует из общей формулы K_2A . Функция заряда $f(z) = (1 + \sqrt{z_K z_A - 1}) = (1 + \sqrt{2 \cdot 2 - 1}) = 2,732051$. Структурная функция

$f(c) = f_p f_{\text{КК}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3} = 0,3535534$. Результаты вычислений межструктурных расстояний r_p ортосиликатов щелочноземельных металлов представлены в табл. 3 (колонка 2).

Энтальпийные характеристики ортосиликатов щелочноземельных металлов Me_2SiO_4

Me $r(\text{Me}^{2+}), [1]$	$r_p, [3]$	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}), [6]$	$-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_{4,\text{к}}), [6]$ $-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_{4,\text{к}}), \text{уп. (9)}$	$\Delta_p H,$ уп. (8)	$\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}),$ уп. (9)
1	2	3	4	5	6
Ca 1,01202	3,56726	1919,167± ±0,837	2316,681±4,184 2316,917	7939,979	715,836
Sr 1,15779	3,61209	1780,677± ±2,092	2421,156±2,510 2421,143	7767,242	715,479
Ba 1,36361	3,72040	1653,140± ±1,255	2275,678±4,602 2276,042	7367,054	715,968
Ra 1,38269	3,73223	1521,023± ±8,368	– 2297,974	7324,752	(715,617±0,236)

Исходные данные для ортосиликатов щелочноземельных металлов:

$$z_{\text{К}} = z_{\text{А}} = 2;$$

$$A_{\text{М}} = A_{\text{М}}(\text{CaF}_2) = 1,259695; K = 6;$$

$$f_1 = f_p f_{\text{КК}} = \left[1 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} \right)^2 \right]^{-1} \cdot 2 = 1,636364, \quad f_2 = f'_p f'_{\text{КК}} = f'_p f'_{\text{терр}} = \left(1 + \frac{5}{9} \right)^{-1} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = 7,917947.$$

Слагаемые уравнения (2) после подстановки исходных данных:

$$\Delta H_0 = -114,174 \cdot (2^2 \cdot 2) \cdot (2^2 \cdot 1) \cdot 1,636364 = -5978,567;$$

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 7,917947 r_p^{-1} = 49651,106 r_p^{-1}.$$

Окончательно уравнение (2) для Me_2SiO_4 (Me – щелочноземельные металлы):

$$\Delta_p H = -5978,567 + 49651,106 r_p^{-1}. \quad (8)$$

Уравнение (1) для ортосиликатов щелочноземельных металлов примет вид:

$$\Delta_p H(\text{Me}_2\text{SiO}_4) = 2\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_{4,\text{к}}). \quad (9)$$

Порядок расчетов рассмотрим на примере Ca_2SiO_4 . Для него $r_p = 3,56726$;

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ca}^{2+}, \text{г}) = 1919,167 [6]; \quad \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_2\text{SiO}_{4,\text{к}}) = -2316,681 [6]; \quad \Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) = 1069,128 [1].$$

По уравнению (8) вычислим энтальпию кристаллической решетки:

$$\Delta_p H = -5978,567 + 49651,106 \cdot 3,56726 = 7939,979.$$

Решим уравнение (9) относительно $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) &= \Delta_p H(\text{Ca}_2\text{SiO}_4) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Ca}^{2+}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_2\text{SiO}_{4,\text{к}}) = \\ &= 7939,979 - 2 \cdot 1919,167 - 1069,128 - 2316,681 = 715,836. \end{aligned}$$

Аналогичные расчеты проведены для ортосиликатов стронция и бария. Справочные данные и результаты расчетов приведены в табл. 3. По данным колонки 6 получено среднее значение стандартной энтальпии газообразного силикат-иона $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) = 715,617 \pm 0,236$.

Таким образом, результаты расчетов энтальпийных характеристик ортосиликатов щелочноземельных металлов (см. табл. 3) обнаруживают хорошее согласие величины СЭО силикат-иона в газообразном состоянии с данными, полученными для метасиликатов щелочных и щелочноземельных металлов (см. табл. 1, 2).

Заключение

1. Использование уравнений трех моделей: эффективных ионных радиусов, метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую и энтальпии кристаллической решетки – позволило впервые рассчитать энтальпийные характеристики метасиликатов щелочных и щелочноземельных металлов (см. табл. 1, 2).

мельных металлов, ортосиликатов щелочноземельных металлов. Расчеты проведены, опираясь на сведения справочных (академических) изданий по термодинамическим константам и рентгеновским данным по сингониям и структурам веществ.

2. По данным для восьми рассмотренных соединений вычислена стандартная энтальпия образования газообразного силикат-иона $\Delta_f H^\circ (\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$, составившая $715,648 \pm 0,067$ кДж/моль·К. Это подтверждает предположение о том, что основная анионная составляющая в силикатах находится в форме SiO_3^{2-} .

3. Комплексная модель обладает предсказательностью, что позволило вычислить энтальпийные характеристики (энтальпии электромагнитного взаимодействия и энтальпии разрушения кристаллической решетки) и стандартные энтальпии образования метасиликатов рубидия, цезия, франция и радия, а так же ортосиликата радия.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
2. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – № 21(93) – С. 3–6.
3. Груба, О.Н. Структурные фрагменты силикатов на основе sp-элементов / О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 31(207). – С. 90–96.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. – Т. IV, кн. 2. – 559 с.
5. Термические константы веществ: справ: в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1978. – Вып. 8. – Ч. I. – 527 с.
6. Термические константы веществ: спр. в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1979. – Вып. 9. – Ч. I. – 574 с.
7. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия. – 1971. – Т. 1. – 1071 с.

Поступила в редакцию 10 января 2012 г.

CORRELATION BETWEEN STRUCTURE AND ENTHALPY PROPERTIES OF ALKALINE AND ALKALI-EARTH METALS META- AND ORTHOSILICATES

Using equations of model of effective ionic radii, metamorphosis of crystalline structures into cubic ones and enthalpies of a crystal lattice on the basis of X-ray and thermodynamic data of alkaline (Na, K), alkaline-earth (Ca, Sr, Ba) metasilicates and alkaline-earth (Ca, Sr, Ba) orthosilicates for the first time calculated standart energy of formation ($\text{SiO}_3^{2-}, \text{g}$), namely $715,65 \pm 0,07$ kJ·mole⁻¹. For Rb, Cs, Fr, Ra metasilicates and Ra orthosilicates it is estimated their enthalpies of interstructural interactions, enthalpies of crystal lattices and standart energy of formation.

Keywords: orthosilicates, metasilicates, silicate-ion, alkaline metals, alkaline-earth metals, standart energy of formation.

Gruba Oksana Nikolaevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Inorganic Chemistry Subdepatment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: grox73@mail.ru

Химия твердого тела

Germanyuk Nina Vasilievna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Германюк Нина Васильевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

Ryabukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: ryabukhin@inbox.ru