

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ТАРАСОВ

**ЦЕПИ МЕТАСИЛИКАТОВ И ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 20 III 1952)

Одним из наиболее важных вопросов, возникающих при применении теории теплоемкости цепных и слоистых структур<sup>(1,4,5)</sup> к расчету температурной зависимости теплоемкости веществ, состоящих из многоатомных цепей или слоев, является вопрос о том, какие атомы или группы должны быть включены в цепи или слои<sup>(3)</sup> и какие могут трактоваться как автономные «привески»<sup>(2)</sup>.

При решении этого вопроса нельзя основываться только на геометрических или кристаллографических представлениях. Следует опираться также на те аргументы, которые могут служить основанием для динамической характеристики рассматриваемых цепей или слоев. Только при таком подходе может быть установлен атомный состав тех цепей, которые необходимо рассматривать как реальные одномерные континуумы.

Как было показано в<sup>(4,5)</sup>, вводя две характеристические частоты  $\nu_{\text{макс}}$  и  $\nu'$  (где  $\nu_{\text{макс}}$  — характеристическая частота «внутренних» колебаний цепочки, а  $\nu'$  — характеристическая частота «внешних» колебаний ее члеников в совокупном силовом поле цепей ее окружающих), можно прийти к следующему выражению для теплоемкости цепочечной структуры:

$$C_{1(3)} = D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[ D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right], \quad (1)$$

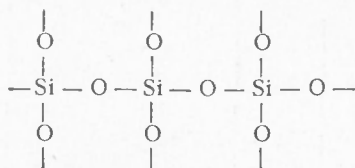
где  $\theta_1 = h\nu_{\text{макс}}/k$  и  $\theta_3 = h\nu'/k$ ;  $D_3$  — функция теплоемкости Дебая и  $D_1$  — функция теплоемкости изолированной цепочки:

$$D_1\left(\frac{\theta}{T}\right) = 6R \frac{T}{\theta} \int_0^{\theta/T} x (\exp x - 1)^{-1} dx - 3R \frac{\theta}{T} \left( \exp \frac{\theta}{T} - 1 \right)^{-1}, \quad x = h\nu/kT. \quad (2)$$

Таблица функций  $C_{1(3)}$ , опубликованная нами<sup>(4)</sup> в первоначальном виде, с большими интервалами аргумента  $\theta_1/T$  и параметра  $\theta_3/\theta_1$ , была значительно усовершенствована Н. А. Черноплековым. В работе<sup>(6)</sup> функции теплоемкостей взаимодействующих цепей  $C_{1(3)}$  и взаимодействующих слоев  $C_{2(3)}$  даны для значений аргумента  $\theta_1/T$  от 0 до 20 через 0,1 и для параметров  $\theta_3/\theta_1$  (или  $\theta_3/\theta_2$ ) также через 0,1.

Кристаллические метасиликаты включают в своей структуре неограниченной длины цепочки состава  $(\text{SiO}_3)_\infty$ . Отвлекаясь от тетраэдри-

ческого расположения четырех валентностей атомов кремния, метасиликатную цепочку можно изобразить схемой



Эта схема могла бы внушить ошибочное представление о том, что в линейный континуум включена только  $1/3$  всех атомов кислорода и что остальные  $2/3$  атомов кислорода колеблются как боковые привески. Вопреки этому нами было показано <sup>(5)</sup>, что теплоемкость кристаллического пироксена  $\text{MgSiO}_3$  очень хорошо передается формулой (1) без всякого комбинирования ее с дополнительными членами  $E(\theta_i/T)$

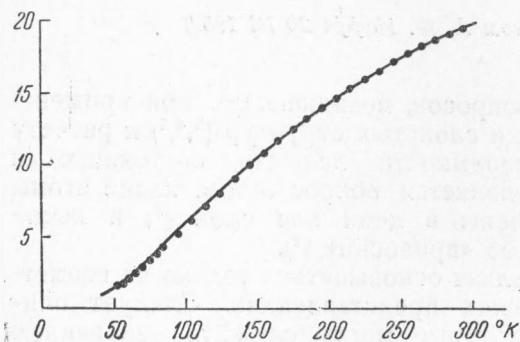


Рис. 1

$5C_{1(3)}$  при  $\theta_1 = 1285^\circ$  и  $\theta_3 = 0,3 \theta_1 = 385,5^\circ$  по уравнению (1), т. е.

$$C_{\text{MgSiO}_3} = 5 \left\{ D_1 \left( \frac{\theta_1}{T} \right) - 0,3 \left[ D_1 \left( \frac{0,3\theta_1}{T} \right) - D_3 \left( \frac{0,3\theta_1}{T} \right) \right] \right\}, \quad \theta_1 = 1285^\circ. \quad (3)$$

Точки изображают экспериментальные значения теплоемкостей кристаллического  $\text{MgSiO}_3$ , взятые из работы <sup>(7)</sup>. Они охватывают интервал температур от  $52,7$  до  $295,3^\circ \text{K}$ .

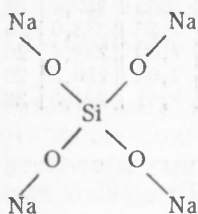
Прекрасное совпадение экспериментальных и подсчитанных по формуле (3) теплоемкостей не оставляет никакого сомнения в том, что все атомы кислорода и кремния составляют один линейный континуум — бесконечный анион состава  $(\text{SiO}_3)_\infty$ . Помимо этого, необходимо следует, что в этот же линейный континуум включены и все катионы  $\text{Mg}^{2+}$ .

В связи с этим интересно привести следующее высказывание Н. В. Белова <sup>(8)</sup>: «Основным признаком, заставляющим включить минерал в группу пироксенов, является не только «метасиликатная» бесконечная цепочка из Si-тетраэдров  $(\text{SiO}_3)_\infty$ , но также и бесконечные цепочки из Mg(Al)-октаэдров, которые тянутся параллельно  $(\text{SiO}_3)_\infty$  цепочками, имеют равной длины звенья, причем в пироксенах каждая  $(\text{MgO}_2)_\infty$  цепочка связывает собою две  $(\text{SiO}_3)_\infty$  цепочки».

Заслуживает особенного внимания тот факт, что наша теория, несмотря на то, что она оперирует с континуумами, способна раскрывать многие особенности структуры исследуемых веществ. Рассмотренный случай  $\text{MgSiO}_3$  свидетельствует в пользу сказанного.

Другим примером, иллюстрирующим эту же мысль, является волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ). Все наши попытки уложить теплоемкости волластонита (9) на кривые, построенные по уравнению (1), оказались безуспешными. Позднее было найдено объяснение этого факта. Реальной структуре  $\text{CaSiO}_3$  отвечает формула  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ , так как решетка волластонита состоит из трехчленных колец, образуемых кремний-кислородными тетраэдрами, соединенными вершинами. Никаких цепей, следовательно, в структуре волластонита нет.

Совсем другие динамические условия, чем в  $\text{MgSiO}_3$ , имеют место в метасиликатных цепях  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Мы убедились в полной невозможности передать ход теплоемкости метасиликата натрия уравнением (1). В одной работе Келли (10) были измерены теплоемкости орто-, мета- и бисиликата натрия. Теплоемкость ортосиликата натрия, кристаллическая решетка которого состоит из изолированных тетраэдров:



Келли (10) передает эмпирической формулой

$$C_{\text{Na}_2\text{SiO}_4} = D_3 \left( \frac{227}{T} \right) + 4E \left( \frac{256}{T} \right) + 4E \left( \frac{677}{T} \right).$$

Эта формула, в отличие от большинства ей подобных, встречающихся у того же и у других авторов, имеет вполне ясное и логическое содержание.

Четыре эйнштейновских функции с характеристической температурой  $\theta = 677^\circ$  естественно связать с колебаниями четырех атомов кислорода в  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ . Второй член с характеристической температурой  $\theta = 256^\circ$  можно считать относящимся к четырем одновалентным катионам  $\text{Na}^{+1}$ . Предположив, что и в цепочечной структуре метасиликата натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  два катиона  $\text{Na}^{+1}$  являются такими же эйнштейновскими привесками, мы произвели вычитание из экспериментальных значений (10) молярных теплоемкостей  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  двух эйнштейновских функций теплоемкости с той же характеристической температурой  $\theta = 256$ :

$$C_{\text{SiO}_3} = C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} - 2E \left( \frac{256}{T} \right).$$

Полученную разность следует рассматривать как теплоемкость бесконечного цепного аниона  $(\text{SiO}_3)_\infty$ . В табл. 1 приведены результаты этих вычислений.

Теоретические значения теплоемкостей метасиликатной цепочки  $(\text{SiO}_3)_\infty$ , находящиеся в последнем столбце, подсчитаны по формуле (1) на 4 грамм-атома (соответственно составу  $\text{SiO}_3$ ) для значения  $\theta_1 = 1323^\circ$  и для того же отношения  $\theta_3 / \theta_1 = 0,3$ , что и в случае  $\text{MgSiO}_3$ . Таким образом:

$$C_{(\text{SiO}_3)_\infty} = 4 \left\{ D_1 \left( \frac{\theta_1}{T} \right) - 0,3 \left[ D_1 \frac{0,3\theta_1}{T} - D_3 \frac{0,3\theta_1}{T} \right] \right\}, \quad \theta_1 = 1323^\circ. \quad (4)$$

Эта формула дает для наиболее низкотемпературных точек заниженные значения. Однако, начиная с  $85,9^\circ\text{K}$  и до конца таблицы, т. е.

Таблица 1

$T, ^\circ K$	$C_{\text{мол}}$	$256/T$	$2E \left( \frac{256}{T} \right)$	$C_{\text{мол}} - 2E$	$4C_1(0,3)$	$T, ^\circ K$	$C_{\text{мол}}$	$256/T$	$2E \left( \frac{256}{T} \right)$	$C_{\text{мол}} - 2E$	$4C_1(0,3)$
53,6	3,95	4,78	2,32	1,63	—	165,2	18,79	1,55	9,79	9,00	9,05
58,1	4,70	4,40	2,90	1,80	—	174,8	19,59	1,46 <sub>в</sub>	9,98	9,61	9,62
62,7	5,49	4,08	3,45	2,04	1,80	184,8	20,35	1,39	10,15	10,20	10,20
67,2	6,31	3,81	4,00	2,31	2,10	194,6	21,08	1,32	10,32	10,76	10,76
72,1	7,21	3,55	4,56	2,65	2,45	205,4	21,83	1,25	10,46	11,37	11,37
81,3	8,73	3,15	5,50	3,23	3,11	216,0	22,49	1,18 <sub>в</sub>	10,60	11,89	11,91
85,9	9,40	3,00	5,90	3,50	3,50	226,8	23,16	1,13	10,72	12,54	12,50
95,8	10,89	2,67	6,78	4,11	4,18	237,5	23,77	1,08	10,83	12,94	13,01
105,0	12,23	2,44	7,38	4,85	4,85	248,4	24,47	1,03	10,94	13,53	13,50
114,7	13,51	2,24	7,96	5,55	5,55	259,7	24,91	0,98	11,00	13,91	13,96
124,6	14,72	2,05	8,50	6,22	6,26	272,0	25,55	0,94	11,07	14,48	14,50
134,8	15,87	1,91	8,84	7,03	7,00	282,7	26,06	0,90 <sub>в</sub>	11,12	14,94	14,94
144,9	16,93	1,76	9,25	7,68	7,69	290,5	26,38	0,88	11,16	15,22	15,22
155,1	17,95	1,65	9,54	8,41	8,41	294,5	26,63	0,87	11,19	15,44	15,38

до 294,5° K, экспериментальные и теоретические данные согласуются так хорошо, как этого только можно было бы пожелать.

Интересны очень близкие совпадения  $\theta_{\text{MgSiO}_3} = 1285^\circ$  и  $\theta_{\text{SiO}_2} = 1323^\circ$  и одинаковая величина  $\theta_3/\theta_1 = 0,3$ . В связи с последним необходимо исправить одно ошибочное утверждение. На стр. 127 нашей работы (9) сказано, что между цепями метасиликатов щелочных металлов нет «ионных сшиваний», так как каждый одновалентный ион принадлежит лишь одной цепи. Ошибочность этого утверждения очевидна хотя бы из того, что ионные связи не обладают насыщенностью. Одинаковая связь между цепями в  $\text{MgSiO}_3$  и в  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , вытекающая из равенства  $\theta_3/\theta_1$ , может быть объяснена одинаковым общим зарядом катионов ( $2\text{Na}^{1+} = \text{Mg}^{2+}$ ) и близостью их ионных радиусов.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Ф. Иоффе за внимание и интерес к этой работе.

Химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
15 II 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Тарасов, ДАН, 46, 22 (1945). <sup>2</sup> В. В. Тарасов, ДАН, 46, 117 (1945).  
<sup>3</sup> В. В. Тарасов, ДАН, 54, 803 (1946). <sup>4</sup> В. В. Тарасов, ДАН, 58, 577 (1947).  
<sup>5</sup> В. В. Тарасов, ЖФХ, 24, 111 (1950). <sup>6</sup> Н. А. Черноплеков, ЖФХ, 25, 878 (1951). <sup>7</sup> К. К. Kelley, Journ. Am. Chem. Soc., 65, 399 (1943). <sup>8</sup> Н. В. Белов, Минерал. сборн. Львовск. геол. об-ва, № 4, 30 (1950). <sup>9</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., 3 Erg. Bd., 3 Teil, S. 2266, 5 Aufl. <sup>10</sup> К. К. Kelley, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 471 (1939).