

ФИЗИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31+549.731

ОЦЕНКА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. А. А. Тупицын<sup>a, b</sup>, В. А. Бычинский<sup>a, \*</sup>, М. В. Штенберг<sup>b</sup>,  
С. В. Фомичев<sup>c, \*\*</sup>, О. Н. Королева<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

<sup>b</sup>ЮУФНЦ МиГУрО РАН, Ильменский заповедник, Миасс, 456317 Россия

<sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: val@igc.irk.ru

\*\*e-mail: fomichevsv@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

Разработана корреляция структура–свойство, позволяющая выбрать оптимальные величины энтальпии образования боратов щелочных металлов, для которых, по данным разных экспериментальных работ и справочных изданий, наблюдаются широкие пределы вариаций. С помощью этой корреляции достаточно обоснованно может быть оценена энтальпия образования неизученных боратов щелочных металлов. Установлено, что величина вклада  $B_2O_3$  в энтальпию образования имеет одинаковую величину не только для боратов щелочных металлов, но и для боратов Ва, Са, Рб, для энтальпии образования которых также установлена корреляция структура–свойство. Это дает основание предполагать пригодность полученных корреляций для оценки энтальпии образования в рядах боратов, где известна величина только для одного члена ряда, а также возможность оценки энтальпии образования смешанных боратов разных металлов.

*Ключевые слова:* энтальпия образования, оценка термодинамических свойств, оксидные инкременты

DOI: 10.31857/S0044457X22601808, EDN: JELGYI

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальному строению борсодержащие соединения, в частности бораты, находят широкое практическое применение. Так, кристаллические бораты щелочных и щелочноземельных металлов применяются при создании лазеров и систем с нелинейно-оптическими свойствами. Аморфные и кристаллические боргерманаты используются в телекоммуникационных, лазерных и LED-технологиях. Боросиликатные стекла являются основным видом матриц для захоронения радиоактивных отходов, производства мембран, микропористых материалов и др.

Практическое применение весьма ценных борсодержащих веществ можно было бы расширить, но создание новых материалов сопряжено с различными технологическими трудностями, а также требует больших финансовых и временных затрат. Поэтому целесообразно использовать теоретические методы и подходы для предварительного анализа строения и свойств соединений, представляющих практический интерес.

Метод физико-химического моделирования (ФХМ) хорошо зарекомендовал себя при исследовании различных природных и технологических систем в геохимии, металлургии и материаловедении [1–5]. Авторами была усовершенствована технология электролитического получения алюминия [6], выполнено моделирование процессов преобразования отвалов угольных ТЭЦ [7], исследована структура силикатных расплавов [8, 9].

Для проведения ФХМ необходимо располагать определенным комплексом термодинамических свойств веществ [10], образование которых возможно в исследуемых системах.

Комплекс термодинамических свойств, необходимый для ФХМ, для метаборатов К, Li, Na в кристаллическом состоянии ( $0.5K_2O \cdot 0.5B_2O_3$ ,  $0.5Li_2O \cdot 0.5B_2O_3$ ,  $0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3$ ), приведен в [11, 12]. Дополнительно к этим соединениям в [12] приведен полный набор термодинамических свойств (частично оценочных) для следующих боратов:  $K_2O \cdot 2B_2O_3$ ,  $K_2O \cdot 3B_2O_3$ ,  $K_2O \cdot 4B_2O_3$ ,  $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ ,  $Li_2O \cdot 3B_2O_3$ ,  $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ ,  $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ ,  $Na_2O \cdot 3B_2O_3$ ,  $Na_2O \cdot 4B_2O_3$ .

По данным экспериментальных работ [13–19], помимо вышеперечисленных существуют следующие бораты K, Li, Na:  $K_2O \cdot 5B_2O_3$ ,  $2K_2O \cdot B_2O_3$ ,  $Li_2O \cdot B_2O_3$ ,  $Li_2O \cdot 5B_2O_3$ ,  $2Li_2O \cdot B_2O_3$ ,  $2Li_2O \cdot 5B_2O_3$ ,  $3Li_2O \cdot B_2O_3$ ,  $3Li_2O \cdot 2B_2O_3$ ,  $0.5Na_2O \cdot 1.5B_2O_3$ ,  $Na_2O \cdot B_2O_3$ ,  $Na_2O \cdot 5B_2O_3$ ,  $Na_2O \cdot 9B_2O_3$ ,  $2Na_2O \cdot B_2O_3$ ,  $2Na_2O \cdot 3B_2O_3$ ,  $2Na_2O \cdot 5B_2O_3$ ,  $3Na_2O \cdot B_2O_3$ ,  $3Na_2O \cdot 2B_2O_3$ ,  $5Na_2O \cdot 2B_2O_3$ , термодинамические характеристики для которых отсутствуют.

Для исследования боратных систем необходимо оценить термодинамические свойства неизученных боратов щелочных металлов. Кроме того, для изученных веществ стоит задача согласования термодинамических свойств, которые, по данным различных источников, имеют существенные отличия.

### МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Согласование и расчет термодинамических свойств веществ целесообразно проводить с использованием параметров, легко доступных как для исследованных, так и для неисследованных соединений. Наиболее доступной характеристикой является стехиометрическая формула соединения, поэтому для согласования экспериментально определенных термодинамических свойств и расчета неизвестных величин удобно применять корреляции структура–свойство.

В качестве структурных составляющих могут использоваться химические элементы, ионы, оксиды или более сложные структурные компоненты, отражающие особенности строения веществ.

Такие корреляции реализуются в аддитивных методах согласования и оценки термодинамических свойств неорганических веществ сложного состава, например: безводных растворов [20], гидратов [21], минералов [22], бинарных и тройных оксидов [23]. Оценка стандартных термодинамических потенциалов некоторых боратов щелочных и щелочноземельных металлов выполнена авторами [24], в качестве структурных составляющих использовали борат-ионы.

Для согласования и оценки бинарных оксидов в качестве структурных составляющих также используются высшие оксиды. С помощью разложения на такие оксиды нами ранее выполнены согласование и оценка стандартных термодинамических потенциалов силикатов [25] и германатов [26] щелочных и щелочноземельных металлов.

Аддитивные методы предполагают линейную зависимость между термодинамическим свойством и величиной вклада в него каждой структурной составляющей, поэтому корреляция структура–свойство может быть записана в виде системы уравнений:

$$y_i = \sum_{j=1}^m b_j x_{ij}, \quad (1)$$

где  $y_i$  –  $i$ -ая известная численная величина исследуемого термодинамического свойства  $i$ -го базового компонента;  $b_j$  – коэффициенты при структурных составляющих;  $x_{ij}$  – количество  $j$ -го структурного составляющего в  $i$ -ом базовом компоненте;  $i = \overline{1, n}$  – количество базовых компонентов;  $j = \overline{1, m}$  – количество структурных составляющих.

В матричном виде:

$$Y = bX, \quad (2)$$

где  $b = (b_1, b_2, \dots, b_m)$  – вектор коэффициентов, который нужно вычислить;  $Y$  – вектор–столбец известных термодинамических свойств базовых компонентов;  $X$  – заданная исходная матрица, содержащая количество каждой структурной составляющей в каждом базовом компоненте:

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ y_n \end{bmatrix}; \quad X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdot & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \cdot & x_{2m} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdot & x_{nm} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

здесь  $x_{11}, \dots, x_{nm}$  – количество структурных составляющих.

### АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

Недостаток многих расчетных методов – отсутствие критического анализа известных величин термодинамических потенциалов, используемых в качестве базовых для установления корреляций между исследуемыми свойствами и структурой соединений. Использование единственного источника и игнорирование погрешности заимствованных величин снижают достоверность найденных корреляций и могут привести к ошибкам в расчетах термодинамических свойств веществ [25].

В табл. 1 представлены энтальпии образования боратов K, Li, Na, термодинамические свойства которых приведены в фундаментальных справочных изданиях [11, 12, 18]. В этих справочниках проведена обработка экспериментальных данных. Расчеты выполнены на основании измерений тепловых эффектов различных реакций; использованы данные [17, 27–31]. В табл. 1 представлены также энтальпии образования некоторых боратов, рассчитанные авторами экспериментальных работ [17] и [31]. Эти значения учитывали при выборе интервалов возможных вариаций энтальпий образования боратов. Принимали во внимание энтальпии образования боратов K, Li, Na, представленные в [32–37].

Таблица 1. Энтальпия образования базовых боратов К, Li, Na

Соединение	Источник	$\Delta_f H_{298,15}^\circ$ , кДж/моль	Способ получения	Интервал вариаций	Расчет по уравнению (6)
$0.5K_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[11]	$-983 \pm 5 (\pm 0.51\%)$	<i>a</i>	-973.62	-994.5
	[18]	$-981.985 \pm 8.37 (\pm 0.85\%)$	<i>a</i>	-1002.96	
	[12]	$-994.955 \pm 8 (\pm 0.8\%)$	<i>б</i>		
$K_2O \cdot 2B_2O_3$	[18]	$-3340.924 \pm 6.3 (\pm 0.19\%)$	<i>a</i>	-3307.56	-3307.7
	[12]	$-3334.23^*$	<i>в**</i>	-3347.22	
$K_2O \cdot 3B_2O_3$	[18]	$-4653.863 \pm 6.3 (\pm 0.135\%)$	<i>a</i>	-4623.13	-4615.5
	[12]	$-4633.529 \pm 10.4 (\pm 0.22\%)$	<i>б</i>	-4660.16	
$K_2O \cdot 4B_2O_3$	[18]	$-5976.426 \pm 6.3 (\pm 0.11\%)$	<i>a</i>	-5939.23	-5945.3
	[12]	$-5945.129 \pm 5.9 (\pm 0.1\%)$	<i>б</i>	-5982.73	
$0,5Li_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[11]	$-1022.9 \pm 2.5 (\pm 0.24\%)$	<i>a</i>	-1018.40	-1018.6
	[18]	$-1022.151 \pm 3.347 (\pm 0.33\%)$	<i>г</i>	-1025.50	
	[12]	$-1019.2 \pm 0.8 (\pm 0.08\%)$	<i>б</i>		
$Li_2O \cdot 2B_2O_3$	[18]	$-3376.906 \pm 7.113 (\pm 0.21\%)$	<i>г</i>	-3355.96	-3356.0
	[12]	$-3362.262 \pm 6.3 (\pm 0.19\%)$	<i>б</i>	-3384.02	
$Li_2O \cdot 3B_2O_3$	[18]	$-4675.202 \pm 7.531 (\pm 0.16\%)$	<i>г</i>	-4654.29	-4674.8
	[12]	$-4659.888 \pm 5.6 (\pm 0.12\%)$	<i>б</i>	-4682.73	
$Li_2O \cdot 4B_2O_3$	[18]	$-5948.811 \pm 8.368 (\pm 0.14\%)$	<i>г</i>	-5907.58	-5993.6
	[12]	$-5914.377 \pm 6.8 (\pm 0.11\%)$	<i>б</i>	-5957.18	
$0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[11]	$-976.5 \pm 2.5 (\pm 0.26\%)$	<i>д</i>	-973.61	-979.0
	[18]	$-976.127 \pm 3.35 (\pm 0.34\%)$	<i>ж</i>	-979.00	
	[12]	$-975.709 \pm 2.1 (\pm 0.215\%)$	<i>з</i>		
	[17]	$-975.709 \pm 2.51 (\pm 0.257\%)$	<i>и</i>		
$0.5Na_2O \cdot 1.5B_2O_3$	[17]	$-2300.782 \pm 3.347 (\pm 0.145\%)$	<i>и</i>	-2297.44	-2297.8
				-2304.13	
$Na_2O \cdot B_2O_3$	[31]	$-1974.011 \pm 11.715 (\pm 0.6\%)$	<i>и</i>	-1943.69	-1958.0
		$-1959.368^*$	<i>к</i>	-1985.73	
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	[18]	$-3289.04 \pm 5 (\pm 0.15\%)$	<i>л</i>	-3268.74	-3276.8
	[12]	$-3276.741 \pm 8 (\pm 0.24\%)$	<i>б</i>	-3294.48	
	[17]	$-3290.298 \pm 4.184 (\pm 0.13\%)$	<i>и</i>		
$Na_2O \cdot 3B_2O_3$	[18]	$-4603.655 \pm 6.3 (\pm 0.14\%)$	<i>л</i>	-4571.28	-4595.6
	[12]	$-4580.476 \pm 9.2 (\pm 0.2\%)$	<i>б</i>	-4609.96	
$Na_2O \cdot 4B_2O_3$	[18]	$-5911.574 \pm 7.95 (\pm 0.13\%)$	<i>л</i>	-5901.53	-5914.4
	[17]	$-5909.9 \pm 8.368 (\pm 0.14\%)$	<i>и</i>	-5919.52	

Примечание: *a* – обработка измерений [27, 28]; *б* – обработка измерений [27]; *в* – оценка на основе данных [27]; *г* – обработка измерений [27, 28, 30]; *д* – обработка измерений [17, 28]; *ж* – обработка измерений [17, 28, 31]; *з* – заимствование из [17]; *и* – калориметрия реакций; *к* – расчет на основе данных [27]; *л* – обработка измерений [17], [27–29].

\*При назначении интервала для расчета принята погрешность  $\pm 0.8\%$  по аналогии с заявленной в [12] для  $0.5K_2O \cdot 0.5B_2O_3$ . \*\*В [12] отмечена ошибка, допущенная в [27] при расчете молекулярной массы образца, близкого по составу к  $K_2O \cdot 2B_2O_3$ ; выполнено исправление; оценка погрешности не производилась.

**Таблица 2.** Сравнение энтальпии образования оксидов, кДж/моль

Оксид	Источник					
	[18]	[11]	[12]	[17]	[27]	[31]
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1272.9 ± 1.2	-1273.5 ± 1.4	-1271.9 ± 2.1	-1272.4 ± 1.7	-1263.6	-1277.4
K <sub>2</sub> O	—	-361.7 ± 4.0	-363.17 ± 2.1	—	-361.5	—
Li <sub>2</sub> O	-597.94 ± 0.33	-597.88 ± 0.3	-598.73 ± 2.1	—	-595.8	—
Na <sub>2</sub> O	-414.84 ± 0.25	-414.57 ± 0.3	-417.98 ± 4.2	-411.1 ± 0.33	-415.9	-415.9

Величины энтальпии образования одного и того же соединения в разных фундаментальных изданиях имеют существенные отличия (табл. 1). Например, для 0.5K<sub>2</sub>O · 0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рекомендуемые в [12] и [18] величины энтальпии образования отличаются на 1.3%, а с учетом погрешностей — на 3%. Заявленные в [12] и [18] величины погрешностей значительно меньше.

На результаты расчетов и их точность существенное влияние оказывают также энтальпии образования оксидов, из которых образованы рассматриваемые соединения. Эти величины используются в расчетах теплоты реакций, приводящих к образованию рассматриваемых соединений. В табл. 2 представлено сравнение рекомендованных значений энтальпии образования оксидов из [11, 12, 18], а также величин, использованных в экспериментальных работах [17, 27, 31].

Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает, что погрешности энтальпии образования оксидов значительно больше, чем заявленные в справочной литературе погрешности энтальпии образо-

вания боратов. Кроме того, как отмечено в [11], авторы экспериментальных исследований часто завышают точность своих измерений, недооценивая влияние систематических ошибок.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Линейный характер зависимости структура—свойство рассмотрим на примере боратов натрия, для которых в литературе представлены данные по энтальпии образования двух рядов, различающихся содержанием Na<sub>2</sub>O. Для боратов натрия (табл. 1) зависимость энтальпии образования от содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно записать в виде системы уравнений, являющихся частным случаем (1):

$$\Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{Na}_2\text{O} \cdot x_{i1}\text{B}_2\text{O}_3, \kappa) = b_1 x_{i1} + b_2; \quad (4)$$

$$\Delta_f H_{298.15}^{\circ}(0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot x_{i1}\text{B}_2\text{O}_3, \kappa) = b_1 x_{i1} + 0.5b_2, \quad (5)$$

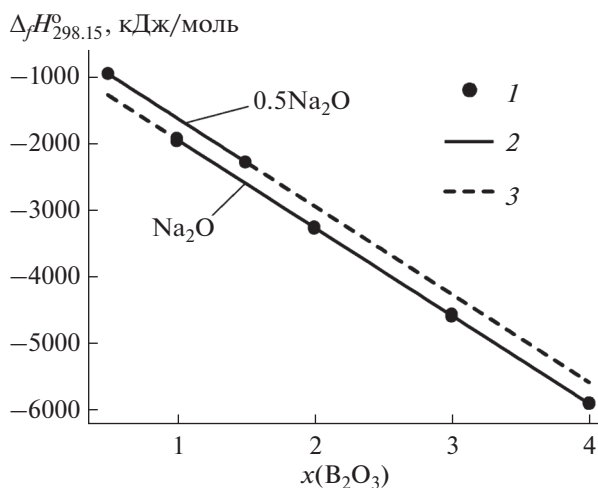
где  $b_1$  — вклад B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в величину энтальпии образования бората;  $b_2$  — вклад Na<sub>2</sub>O.

На рис. 1 показан результат аппроксимации уравнениями (4) и (5) энтальпии образования в рядах боратов натрия.

Интервалы величин вкладов B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в энтальпию образования рядов Na<sub>2</sub>O · x<sub>i1</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (i = 1, 2, 3, 4) и 0.5Na<sub>2</sub>O · x<sub>i1</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (i = 0.5, 1.5), полученные аппроксимацией данных табл. 1, представлены в табл. 3. Пересечение интервалов показывает, что в пределах вариации данных табл. 1 система (4), (5) имеет решения, следовательно, может описать зависимость энтальпии образования боратов натрия от состава.

Для боратов калия известны энтальпии образования для ряда K<sub>2</sub>O · x<sub>i1</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (i = 2, 3, 4). Представленный в табл. 3 интервал вкладов B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в энтальпию образования боратов калия, полученный аппроксимацией данных табл. 1 уравнением, аналогичным (4), перекрывается с интервалами для боратов натрия, следовательно, возможно совместное описание энтальпии образования боратов натрия и калия единым уравнением.

В случае боратов лития известны энтальпии образования для ряда Li<sub>2</sub>O · x<sub>i1</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (i = 2, 3, 4). Интервал вкладов B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в энтальпию образования



**Рис. 1.** Результат аппроксимации уравнениями (4) и (5) энтальпии образования в рядах боратов натрия: 1 — интервалы вариации величин согласно табл. 1; 2 — интерполяция между экспериментальными данными; 3 — экстраполяция за пределы экспериментальных данных.

Таблица 3. Величины вкладов  $B_2O_3$  в энтальпию образования боратов

Ряд боратов	Вклад $B_2O_3$ , кДж/моль	
	мин.	макс.
$K_2O \cdot 2B_2O_3, K_2O \cdot 3B_2O_3, K_2O \cdot 4B_2O_3$	-1337.6	-1296.0
$Li_2O \cdot 2B_2O_3, Li_2O \cdot 3B_2O_3, Li_2O \cdot 4B_2O_3$	-1300.6	-1261.8
$Li_2O \cdot 2B_2O_3, Li_2O \cdot 3B_2O_3$	-1326.8	-1270.3
$0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3, 0.5Li_2O \cdot 1.5B_2O_3$	-1330.5	-1317.4
$Na_2O \cdot 2B_2O_3, Na_2O \cdot 3B_2O_3, Na_2O \cdot 4B_2O_3$	-1319.1	-1305.3
$BaO \cdot B_2O_3, BaO \cdot 2B_2O_3$	-1414.2	-1303.4
$CaO \cdot B_2O_3, CaO \cdot 2B_2O_3$	-1329.4	-1317.2
$PbO \cdot B_2O_3, PbO \cdot 2B_2O_3, PbO \cdot 3B_2O_3$	-1328.5	-1313.5

боратов лития (табл. 1), полученный аппроксимацией этого ряда, не перекрывается с интервалами для боратов калия и натрия. Исключение из аппроксимации  $Li_2O \cdot 4B_2O_3$  дает интервал, перекрывающийся с интервалами для калия и натрия. Отсюда можно сделать вывод о нарушении линейной зависимости структура–свойство для этого соединения, поскольку для других боратов K, Li, Na такое явление не наблюдается. Из данных табл. 1 видно, что для  $Li_2O \cdot 4B_2O_3$  авторами справочников заявлены чрезвычайно малые значения погрешностей, что, по всей видимости, привело к описанной ситуации.

Для решения этой проблемы исследованы возможные интервалы вклада  $B_2O_3$  в энтальпию образования боратов Pb, Ca и Ba, величины которой приведены в [12, 18, 38]. Из интервалов, представленных в табл. 3, видно, что для всех рассмотренных боратов обобщенный интервал вклада  $B_2O_3$  может находиться в пределах  $-1319.1 \dots -1317.4$  кДж/моль.

Серией аппроксимаций энтальпии образования в рядах боратов, перечисленных в табл. 3, установлено, что оптимальная величина вклада  $B_2O_3$ , позволяющая без отклонений от интервала погрешностей описать зависимости структура–свойство, составляет  $-1318.8$  кДж/моль. В этой же серии аппроксимаций определены оптимальные величины вкладов в энтальпию образования оксидов металлов, составляющих рассматриваемые бораты.

Единая величина вклада  $B_2O_3$  в энтальпию образования боратов, в которые входят оксиды металлов из разных групп и периодов, позволяет оценить энтальпию образования в рядах боратов, в которых известна величина только для одного члена ряда.

В работе [11] приведены оценочные величины энтальпии образования метаборатов цезия и рубидия:

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ (0.5Cs_2O \cdot 0.5B_2O_3, \text{к}) = -962 \pm 20 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ (0.5Rb_2O \cdot 0.5B_2O_3, \text{к}) = -975 \pm 20 \text{ кДж/моль}.$$

На основании этих данных по уравнениям, аналогичным (5), с учетом полученной величины вклада  $B_2O_3$  рассчитаны величины вкладов оксидов цезия и рубидия в энтальпию образования боратов.

По данным об энтальпии образования кристаллического гидроксида франция [18] методом, использованным в [11], нами оценена энтальпия образования метабората франция:

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ (0.5Fr_2O \cdot 0.5B_2O_3, \text{к}) = -937.5 \pm 20 \text{ кДж/моль},$$

на основании которой рассчитана величина вклада оксида франция в энтальпию образования боратов.

Получена зависимость энтальпии образования боратов щелочных металлов от состава:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^\circ (x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}B_2O_3, \text{к}) = & \\ = -1318.8x_{B_2O_3} - 718.4x_{Li_2O} - 639.2x_{Na_2O} - & \quad (6) \\ - 670.1x_{K_2O} - 631.2x_{Rb_2O} - & \\ - 605.2x_{Cs_2O} - 556.2x_{Fr_2O} \text{ кДж/моль}. & \end{aligned}$$

В геометрической интерпретации зависимость (6) представляет собой гиперплоскость, расположенную в восьмимерном пространстве. Проекция этой гиперплоскости в трехмерное пространство – плоскость, описывающая зависимость энтальпии образования от состава для боратов, включающих оксиды одного щелочного металла; проекция в четырехмерное пространство – для смешанных боратов, образованных оксидами двух щелочных металлов и т.д. Пример

**Таблица 4.** Сравнение литературных данных и оценочных величин энтальпии образования некоторых боратов

Соединение	Источник	$\Delta_f H_{298.15}^\circ$ , кДж/моль	Расчет по уравнениям (6), (7)	Отклонение, %
$K_2O \cdot B_2O_3$	[32]	-1963.133	-1988.9	1.31
$Li_2O \cdot B_2O_3$	[34]	-2038.394	2037.2	0.06
$2PbO \cdot 5B_2O_3$	[39]	-6997.15	-7059.2	0.89*
$2CaO \cdot B_2O_3$	[18]	$-2734.58 \pm 2.1 (\pm 0.08\%)$	-2737.8	0.04
$2CaO \cdot 3B_2O_3$		$-5392.79 \pm 7.1 (\pm 0.13\%)$	-5378.4	0.14
$3CaO \cdot B_2O_3$		$-3429.25 \pm 2.9 (\pm 0.08\%)$	-3447.3	0.44
$0.5Na_2O \cdot CaO \cdot 0.5B_2O_3$	[40]	$-1664.5 \pm 0.9 (\pm 0.05\%)$	-1688.5	1.4
$2Li_2O \cdot CaO \cdot B_2O_3$		$-3391.7 \pm 1.9 (\pm 0.06\%)$	-3465.1	2.2

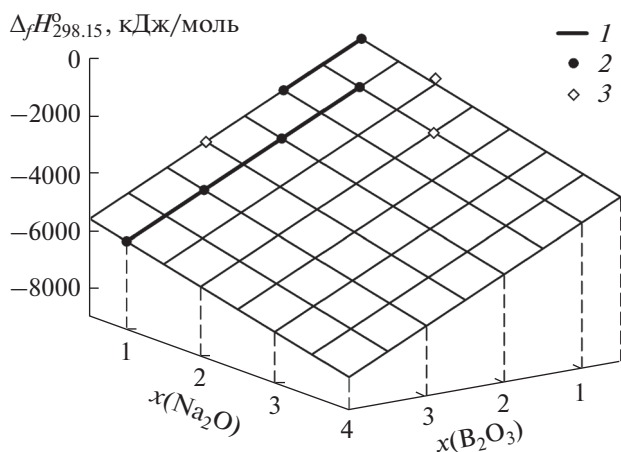
\*В расчетах [39] была использована величина энтальпии образования  $B_2O_3$ , равная  $-1270.4$  кДж/моль. Сведения об использованной величине энтальпии образования  $PbO$  не приведены. При использовании рекомендованной CODATA величины энтальпии образования  $B_2O_3$ , составляющей  $-1273.5 \pm 1.4$  кДж/моль [41], отклонение полученной в соответствии с (7) величины от данных [39] составляет 0.56%.

проекция (6) в трехмерное пространство для боратов натрия представлен на рис. 2.

Расчитанные в соответствии с (6) энтальпии образования изученных боратов находятся в пределах интервалов вариаций, представленных в табл. 1. Отклонение от интервала 0.6% присутствует только у  $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ .

Вклады оксидов Pb, Ca и Ba в энтальпию образования боратов оценены предварительно, поскольку не проводился подробный анализ исходных данных, аналогичный представленному в табл. 1. Для этих боратов

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^\circ (x_{ij}MeO \cdot x_{il}B_2O_3, \text{к}) = \\ = -1318.8x_{B_2O_3} - 232.6x_{PbO} - \\ - 709.5x_{CaO} - 668.3x_{BaO} \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (7)$$



**Рис. 2.** Пример проекции уравнения (6) в трехмерное пространство для боратов натрия: 1 – интерполяция между экспериментальными данными; 2 – величины [12]; 3 – оценочные величины [24].

Уравнение (7) описывает энтальпию образования рядов боратов, представленных в табл. 3, без отклонения от интервалов вариаций, заявленных в [12, 18, 38].

В табл. 4 представлено сравнение результатов расчетов энтальпии образования некоторых боратов, не использованных в получении корреляций (6) и (7), с данными [18, 32, 34, 39, 40].

В [32, 39] не приведены источники, способы получения и погрешности энтальпии образования  $K_2O \cdot B_2O_3$  и  $2PbO \cdot 5B_2O_3$ , поэтому представленные в табл. 4 погрешности (6) и (7) можно считать допустимыми.

Поскольку в [18] погрешности, вероятно, существенно занижены, представленный результат для боратов кальция также можно считать приемлемым.

Отклонения энтальпии образования смешанных боратов от экспериментальных данных [40] достаточно велики, однако находятся в пределах, приемлемых для оценочных методов. Это показывает возможность использования представленных выше корреляций для оценки энтальпии образования смешанных боратов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенность представленного метода оценки термодинамических свойств веществ – критический анализ экспериментально определенных и справочных величин, позволяющий установить обоснованную физически и математически зависимость структура–свойство.

Поскольку энтальпия образования веществ имеет аддитивный характер (суммируются тепловые эффекты различных реакций), линейный вид зависимости структура–свойство для этого параметра ярко выражен. Отклонение от линейного

вида может быть обусловлено большими погрешностями измерений и обработки экспериментальных данных. Таким образом, возможно выявление параметров с недостаточной достоверностью или заниженными погрешностями. Выше это показано на примере энтальпии образования  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ .

Уравнение (6) воспроизводит данные табл. 1 без отклонений от интервала вариаций, поэтому погрешность расчета энтальпии образования боратов K, Li, Na предполагается достаточно малой для оценочного метода (не более  $\pm 1\%$ ). Поскольку для Cs, Rb и Fg в качестве базовых были использованы оценочные величины энтальпии образования метаборатов этих металлов, погрешность (6) для боратов Cs, Rb и Fg мы оцениваем  $\pm 2.5\%$ .

Уравнение (7) в пределах интервала погрешностей без отклонений описывает величины энтальпии образования боратов Pb, Ca и Ba, поэтому погрешность (7) также оцениваем не более  $\pm 1\%$ .

Следует отметить, что в периодической и справочной литературе для боратов, кроме перечисленных в табл. 1 и 3, отсутствуют экспериментальные данные об энтальпии образования для рядов, пригодных к установлению корреляций. В лучшем случае известны величины для единичных боратов. Эти данные частично оценочные или полученные опосредованными методами, например, из анализа диаграмм состояния. В этом случае единая величина вклада  $\text{B}_2\text{O}_3$  позволяет с приемлемой достоверностью оценить энтальпию образования боратов любых металлов.

Результаты расчета энтальпии образования двух смешанных боратов щелочных металлов и кальция и их сопоставление с экспериментальными данными показывают возможность оценки энтальпии образования тройных оксидов с помощью уравнений (6) и (7) с приемлемой достоверностью. Есть основания предполагать возможность оценки более сложных боратов, если они будут обнаружены экспериментально.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта РНФ № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>. Обзор и критический анализ данных проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ № 075-00880-22 ПР).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bernard E., Lothenbach B., Cau-Dit-Coumes C. et al. // Appl. Geochem. 2018. V. 89. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.005>
2. Chudnenko K.V., Palyanova G.A. // Appl. Geochem. 2016. V. 66. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.005>
3. Lothenbach B., Kulik D.A., Matschei T. et al. // Cem. Concr. Res. 2019. V. 115. P. 472. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.018>
4. Zhen-Wu B.Y., Prentice D.P., Ryan J.V. et al. // npj Mater. Degr. 2020. V. 4. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0106-1>
5. Bychinsky V., Charykova M., Omara R. // Geochem. 2021. V. 81. № 4. P. 125799. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2021.125799>
6. Мухетдинова А.В., Бычинский В.А., Тулицын А.А. и др. // Изв. вузов. Цвет. мет. 2009. № 4. С. 29.
7. Grushko I.S., Bychinskii V.A., Chudnenko K.V. // JOM. 2021. V. 73. № 10. P. 3000. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04820-w>
8. Bykov V.N., Koroleva O.N. // Geochem. Int. 2010. V. 48. № 11. P. 1128. <https://doi.org/10.1134/s0016702910110066>
9. Koroleva O.N., Bychinsky V.A., Tupitsyn A.A. // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 571. P. 121065. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.121065>
10. Бычинский В.А., Тулицын А.А., Королева О.Н. и др. // Журн. неорганич. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 930.
11. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. Т. III. Кн. 1. М.: Наука, 1981. 472 с. Т. IV. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 623 с.
12. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 1985. Part I. 926 p. Part II. 929 p.
13. Rollet A.P. // C.R. Acad. Sci. 1936. V. 202. P. 1863.
14. Morey G.W., Merwing H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 11. P. 2248. <https://doi.org/10.1021/ja01302a048>
15. Sastry B.S.R., Hummel F.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1958. V. 41. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13496.x>
16. Sastry B.S.R., Hummel F.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1959. V. 42. № 5. P. 216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb15456.x>
17. Adami L.H., Joe C.J. Heats of formation of four anhydrous sodium borates. Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines. 1968. 9 p.
18. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. Вып. V. М.: ВИНТИ, 1971. 530 с. Вып. IX. М.: ВИНТИ, 1979. 574 с. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 299 с. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 441 с.
19. Wang C., Yu H., Liu H., Jin Z. // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. № 1. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s11669-003-0003-7>
20. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 135. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.013>

21. *Jenkins H.D.B.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 144. P. 106052.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106052>
22. *Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1053.
23. *Wu T., Moosavi-Khoonsari E., Jung I.-H.* // Calphad. 2017. V. 57. P. 107.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.03.002>
24. *Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 425.
25. *Королева О.Н., Бычинский В.А., Тупицын А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1211.
26. *Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1470.
27. *Shartsis L., Capps W.* // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37. № 1. P. 27.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13974.x>
28. *Шульц М.М., Борисова Н.В., Ведищева Н.М. и др.* // Физ. хим. стекла. 1979. Т. 5. № 1. С. 36.
29. *Joshio T., Takahashi K.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1976. V. 84. P. 62.
30. *Колесов В.П., Скуратов С.М., Зайкин И.Д.* // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. № 6. С. 1237.
31. *Grenier G., White D.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 12. P. 1681.
32. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Compounds of Uranium, Protactinium, Thorium, Actinium, and the Alkali Metals. NBS Tech. Note 270-8. Washington: 1981. 149 p.
33. *Yokokawa H.* // J. Nat. Chem. Lab. Industry. 1988. V. 83. P. 27.
34. *Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.* Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 2nd Edition. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 2412 p.
35. *Kubaschewski O., Alock C.B., Spencer P.J.* Material Thermochemistry. N.Y.: Pergamon Press, 1993. 363 p.
36. *Pankratz L.B.* Thermodynamic properties of carbides, nitrides, and other selected substances. Washington: U. S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, Bul. 696. 1994. 957 p.
37. *Barin I.* Thermochemical data of pure substances. 3th ed. Weinheim: VCH-Verlag, 1996. 1885 p.
38. *Лопатин С.И., Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г. и др.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 11. С. 1767. *Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Tyurnina N.G. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. № 11. P. 1687.
39. *Guest M.F., Pedley L.B., Norn M.* // J. Chem. Thermodyn. 1969. V. 1. P. 345.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(69\)90064-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(69)90064-0)
40. *Wu K.-X., Zhao X.-J., Liu Z.-H.* // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 121. P. 170.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.02.020>
41. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere Publishing Corp., 1989. 271 p.