

ЭНЕРГЕТИКА, СТРОЕНИЕ АНИОННЫХ ГРУППИРОВОК И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ ВО ФТОРБЕРИЛЛАТНЫХ СИСТЕМАХ

Р. Г. ГРЕБЕНЩИКОВ

Институт химии силикатов АН СССР

Поступило 3 IV 1970

Показаны особенности структурно-химической полимеризации фтористого берилля и их влияние на энергетику фторбериллатных анионов и образование стекла во фторбериллатных системах.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Как известно, для неорганических солей одним из наиболее общих условий стеклообразования является существование промежуточных (ионно-ковалентных) химических связей и лишь в отдельных случаях наличие преобладающих ковалентных составляющих. Если данное требование хорошо выполняется для кремнекислородных и ряда других соединений, то во фторбериллатах, напротив, использованные до сих пор различные методы оценки состояния химической связи приводили к ее существенно ионному характеру [1], имея в виду взаимодействие как внутри анионных группировок (Be—F), так и между ними и крупными катионами-модификаторами (Me—F). Таким образом, стеклообразование во фторбериллатных системах представляется в известной мере исключением с точки зрения установившихся взглядов и, в частности, зависимости стеклообразования от природы химической связи соединений. В литературе обсуждаются вопросы закономерного изменения некоторых физико-химических свойств в изоструктурных рядах фторбериллатов и силикатов [2—4]. Однако стеклообразование во фторбериллатных системах в сравнении с их кремнекислородными прототипами не имеет, по видимому, непосредственной связи с проявлением известной аналогии в свойствах для кристаллических фаз и это, в известной мере, находит свое подтверждение в обнаруженном нами противоположном характере изменения энергетических констант свободных анионных комплексов в гомологических рядах фторбериллатов и силикатов [4, 5].

В таблице выборно приводятся некоторые структурно-термодинамические константы свободных комплексов рассматриваемого модельного ряда. Как видно из таблицы, термодинамические параметры существенно различаются между собой и особенно в случае газообразных орто- и мета-анионов.

Таблица

Основные стереохимические и термодинамические константы
фторбериллиевых и кремнекислородных анионов

А н и о н ы	Межатомные расстояния, А	Т. х. радиус, А	H_f^{298} ккал/г-ион (моль)
SiO_4^{4-} (газ)	1,61 (1,59÷1,62)	2,40	+308
BeF_4^{2-} (газ)	1,48 (1,44÷1,52)	2,29	-370
$(n. \text{SiO}_3)^{2n-}$	(полимер)	2,16	+120
$(n. \text{BeF}_3)^{n-}$	(полимер)	2,06	-286 (n=1)
SiO_2° (газ)	—	—	-80
BeF_2° (газ)	1,43 (линейная)	—	-180
$\text{SiO}_2 + 2\text{O}^2 = \text{SiO}_4^{4-} + \varepsilon$ (электроанионное)		—	-60
$\text{BeF}_2 + 2\text{F}^- = \text{BeF}_4^{2-} + \varepsilon$ (средство)		—	-58
SiO_2 (кристаллический)		—	-217,7
BeF_2		—	-241,2

Общая тенденция стеклования в зависимости от стехиометрии и соотношения ионной и ковалентной составляющих химической связи в свободных анионных группировках фторбериллатного и кремнекислородного гомологических рядов имеет аналогичный характер, за исключением противоположного хода изменения энергетических констант [4]. При оценке состояния химических связей в стеклообразующих неорганических системах необходима обязательная дифференциация связей с учетом их природы как внутри отдельных группировок, так и между ними. Например, в ортосиликате существенно гомеополлярная связь (~ 100%) относится в действительности лишь к внутренней сфере тетраэдрических кремнекислородных группировок [6] и по мере снижения основности соединений соответственно растет доля ионной составляющей Si—O-связи—необходимое условие стеклообразования в силикатных системах. Как известно, гомеополлярные неорганические соединения имеют высокую жесткость связей и это существенно ограничивает возможность их деформаций. В то же время с пространственно-геометрической точки зрения стеклование того же кремнезема с образованием, например, непрерывной сетки или других структурных состояний возможно лишь при условии частичного искажения тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и, следовательно, вызвано определенным вкладом ионной доли в химическую связь стеклообразователя.

По сравнению с силикатами расчет по известным уравнениям электростатики [7] ионной составляющей энергии взаимодействия атомов E_i (в относительных единицах) во фторбериллиевых свободных комплексах, исходя даже из эффективных зарядов (заведомо заниженных) Ве ($> 1+$) и F ($\sim 0,7-$), показывает все же относительно высокие значения ионности связи в оценке через $E_i \approx 50\%$ *. В действительности, необходимая для стеклования доля ковалентной связи во фторбериллатах, как видно из приводимой на рисунке 1 схемы электронного строения комплекса, вносится за счет донорно-акцепторного взаимодействия при спаривании свободных 2-р орбит Ве и F [2], а также за счет возможности образования во фтористом бериллии и высокобериллиевых фторидах полимерных молекулярных группировок с насыщенными валентными связями. Естественно, наличие во фторбериллатах в целом более высокой ионности химической связи по сравнению с силикатами является определяющим критерием различия свойств данных веществ в стекловидном состоянии и, в первую очередь, значительно более высокой кристаллизационной способности фторидных стекол. Возможность реализации во фторбериллатных стеклах высокополимерных молекулярных цепочечных или циклических валентно-насыщенных группировок на основе фтористого бериллия с общей формулой $(\text{BeFO}_2)_n$ подтверждается высокоэкзотермическими тепловыми эффектами образования анионных радикалов фторбериллатов, по сравнению с противоположными по знаку теплотами образования аналогичных анионных группировок силикатов [2, 4, 5].

Подтверждением предлагаемой нами точки зрения является также ступенчатый характер плавления BeF_2 с первоначальным переходом его при 545° в вязко-жидкое состояние [8]. В связи с отмеченным для фтористого бериллия может быть дана более общая схема модификационных превращений, которая с учетом и дальнейшим развитием схемы, предложенной Новоселовой с сотрудниками, приводится на рисунке 2. Данная схема в известной мере моделирует превращения основного полиморфного ряда кремнезема, но при этом дополнена «новой» модификацией, WL-формой, соответствующей вязко-жидкому метастабильному состоянию фтористого бериллия в интервале $545-800^\circ$. Жирной линией на схеме показан основной ряд превращений BeF_2 . В предлагаемом нами обозначении вязко-жидкой полиморфной разновидности фтористого бериллия WL- BeF_2 первая буква указывает на структурную аналогию с вейссовской молекулярной формой W- SiO_2 или сульфидом кремния SiS_2 , а вторая—на подобие по агрегатному состоянию с жидкими кристаллами. Сочленение в молекулярном BeF_2 тетраэдров

* E_i (%)—отношение энергии собственно кулоновского (электростатического) взаимодействия к экспериментальной величине энергии образования комплекса из свободных ионов. Использование величины E_i имеет известное преимущество по сравнению с другими методами оценки состояния химической связи, т. к. в данном случае эти характеристики рассчитываются с учетом фактической зарядности атомов и в зависимости от стехиометрического отношения основного и кислотного компонентов.

[BeF₄]²⁻ по ребрам сближает фтористый бериллий по природе действующих межмолекулярных сил с аморфными органическими полимерами и их производными.



Рис. 1. Схематическое изображение электронного строения и донорно-акцепторного взаимодействия во фторбериллиевом комплексе.

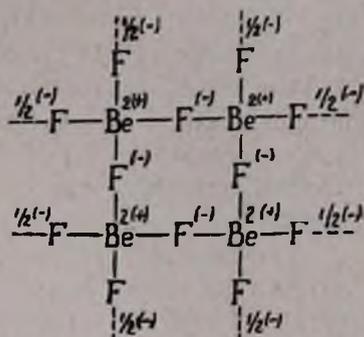


Рис. 2. Положение метастабильной, вязко-жидкой WL-формы BeF₂ в общей схеме полиморфизма фтористого бериллия.

Экспериментально установленное микрогетерогенное строение фторбериллатных стекол, вызванное их метастабильной ликвацией с образованием высокобериллиевой и щелочной фаз [9], вполне согласуется с развиваемыми нами представлениями об особенностях структурно-химической полимеризации BeF₂. Очевидно, что высокобериллиевая фаза должна быть образована на основе молекулярной WL-разновидности, тогда как щелочная фаза — на основе пространственно-полимерных прототипов кварце- или кристобалитоподобной модификаций фтористого бериллия. Фторбериллатные стекла должны занимать, по-видимому, промежуточное положение между органическими полимерами и собственно неорганическими стеклами. Сравнительная оценка тенденции к стеклованию в зависимости от энергетичности стеклообразующих компонентов показывает, что стереохимически наиболее близкие фторбериллатному радикалу BeF₄²⁻ анионы ClO₄⁻ и SO₄²⁻ не обнаруживают стеклообразующих свойств в соответствующих системах, поскольку данные анионы наряду с высокоэкзотермическими реакциями образования характеризуются также и наивысшей ковалентностью химической связи [1] во внутренней сфере группировок. Теплоты образования BeF₄²⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻ и SiO₄⁴⁻, рассчитанные для одинакового исходного состояния — свободных атомов — и отнесенные к единице внешнего заряда анионной группировки ΔH_{г/п}, имеют в данном ряду следующие значения: —262, —359, —242 и 10,3 ккал/г-ион.

Итак, единственным исключением являются фторбериллаты, для которых высокая экзотермичность теплоты образования BeF₄²⁻ не ограничивает тем не менее стеклообразования в данных системах. Высокая ковалентность связи, например, в группировках SO₄²⁻ [1], практически исключает возможность деформации сульфат-аниона и являет-

ся, с нашей точки зрения, главной причиной отсутствия в данных системах стеклования, несмотря на значительную близость энергетических констант SO_4^{2-} и стеклообразующего BeF_4^{2-} , имеющих к тому же изоэлектронное строение наружных сфер. Стеклование же во фторбериллатных системах при столь высокой энергетической прочности BeF_4^{2-} -аниона становится возможным именно благодаря относительно низкой по сравнению с сульфат-анионом ковалентности связи $\text{Be}-\text{F}$. Последнее ограничивает локализацию связей во внутренней сфере комплексов и облегчает деформацию фторбериллиевых тетраэдрических группировок.

Описание широкого круга физико-химических свойств фторбериллатов и силикатов посредством известных сравнительных методов расчета или взаимосвязанных с ними так называемых «модельных» коэффициентов [2, 4] подтверждает возможность выведения свойств одной системы по данным другой и в этом отношении можно вполне определенно говорить о кристаллохимической аналогии или модельных взаимоотношениях фторбериллатов и силикатов. Однако наличие самих коэффициентов «перехода» свидетельствует уже о принципиальном различии основных физических свойств рассматриваемого модельного ряда и это в наибольшей степени относится к различию природы стеклообразного состояния во фторидных и силикатных системах.

ԷՆԵՐԳԵՏԻԿԱՆ, ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ
ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ՖՏՈՐԲԵՐԻԼԱՏԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Գ. ԳՐԵԲԵՆՇԻԿՈՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ա Ն Մ

Միլիկատային և ֆտորբերիլատային սիստեմների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ վերջիններում $\text{Be}-\text{F}$ կապի որոշ առանձնահատկություններ յուրովի ազդեցություն են գործում այդ սիստեմների կառուցվածքի, էներգետիկական ցուցանիշների և ապակեգոյացման պրոցեսների վրա: Այս պատկերացումների համաձայն ֆտորբերիլատային ապակիները միջանկյալ տեղ են գրավում օրգանական և սիլիկատային ապակիների միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Бацапов, ЖНХ, 9, 1323 (1964).
2. Р. Г. Гребенщиков, Структурная аналогия и взаимосвязь физико-химических свойств в силикатных и модельных системах, Докт. дисс., Ленинград, 1967.
4. К. К. Стрелов, И. Л. Шетникова, ЖФХ, 40, 516 (1966).
4. Р. Г. Гребенщиков, ЖНХ, 13, 2627 (1968).
5. Р. Г. Гребенщиков, Сб. «Химия высокотемпературных материалов», Изд. «Наука», Ленинград, 1967, стр. 6.

6. *В. И. Лебедев*, Основы энергетического анализа геохимических процессов, Изд. ЛГУ, Ленинград, 1957.
7. *К. Б. Яцимирский*, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, Москва, 1951.
8. *А. В. Новоселова*, Усп. хим., 28, 33 (1959).
9. *W. Vogel*, Struktur und Kristallisation der Gläser. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1965.