

В. И. БОЛЬШАКОВ, Ю. Л. САВИН, А. П. ПРИХОДЬКО, Ю. Н. ФЕДОРЧЕНКО,
Л. С. САВИН, Е. Ю. САВИН (ПГАСА)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ГРУНТОВЫХ ЭМАЛЕЙ С УЧЕТОМ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДИАГОНАЛЬНОЙ АНАЛОГИИ И ВЕРТИКАЛЬНОЙ ГОМОЛОГИИ ЭЛЕМЕНТОВ

У статті розглянуто теоретичні основи синтезу скло емалей, виходячи із сучасних положень фізико-хімії. Основну увагу приділено закономірностям, пов'язаним із положенням аніонних складових сполук. При цьому діагональна аналогія і вертикальна гомологія грають найважливішу роль при створенні склоемалевих композицій.

В статье рассмотрены теоретические основы синтеза стеклоэмалей, исходя из современных воззрений физико-химии. Основное внимание уделено закономерностям, связанным с положением анионных составляющих соединений. При этом диагональная аналогия и вертикальная гомология играют важнейшую роль при создании стеклоэмалевых композиций.

In the article theoretical bases of the syntheses of glass-enamel coming from modern concepts of physico-chemistry are considered. The main attention is paid to the regularities related to position of anion parts of compounds. In this context the diagonal analogy and vertical homology play the most important role in producing the glass-enamel compositions.

Продолжительное время новые составы эмалей создавались на основе использования теоретических достижений науки о стекле. В основу был положен принцип аддитивности, согласно которому физико-химические свойства стекла и покрытия зависят от концентрации различных компонентов в эмалевой фритте. При этом не в полной мере учитывалась связь между основными внутренними параметрами соединений, недостаточно обосновывалась замена одного компонента другим без учета представлений о строении атома, типе химической связи, энергетической характеристике, показателе термической прочности вещества. В настоящее время принцип аддитивности и схема «состав-свойство» практически исчерпали свои возможности. Поэтому при создании новых составов эмалей необходимо изменять методические начала исследований и разработать подход, учитывающий связь между основными внутренними параметрами исходных неорганических веществ, а также вертикальную гомологию и диагональную аналогичность элементов, образующих данные соединения. При этом объяснения всем физико-химическим явлениям следует основывать на современных представлениях электронных структур атомов, т.к. электронным строением определяются размеры атомов или ионов – орбитальные и кристаллохимические (ковалентные, металлические, вандер-ваальсовы) радиусы атомов. Последние,

в свою очередь, обуславливают значения кристаллохимических параметров [1, 2, 3].

Метод замены одного компонента другим играет в химической технологии большую роль, но применять его надо с учетом особенностей, присущих каждому отдельному случаю. Так, сопоставляя хлор с кислородом и фтором, можно заметить сходство атомов этих трех элементов, состоящее в том, что они обладают большими ионизационными потенциалами, то есть являются плохими катиогенами (электроно-донорами); в то же время их можно считать не только десмогенами, образующими атомные связи, но и анионогенами в том смысле, что они способны притянуть к своим нейтральным атомам электроны и образовать F^- , Cl^- , O^{2-} . Эти анионы входят в состав ионных химических соединений: фторидов, хлоридов, оксидов.

Учитывая, что проектирование новых стекол и защитных покрытий на их основе проводится с использованием метода замены оксидов на хлориды и фториды, целесообразно сопоставить свойства хлора и фтора по вертикальной гомологии, а хлора с кислородом по диагональной аналогии. Фтор ($1s^2 2s^2 2p^5$) имеет один неспаренный электрон, характеризуется степенью окисления минус один. Максимальная ковалентность его равна четырем.

Хлор ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) характеризуется наличием одного неспаренного электрона, чем и предопределяется его сходство с фтором по

вертикальной гомологии. Для хлора, как сильно электроотрицательного (ОСЭ = 3,16) элемента, характерно состояние окисления минус один. В соединениях же с более электроотрицательным фтором (ОЭО=3,98), кислородом он проявляет положительные степени окисления. Особенно разнообразны соединения хлора с кислородом, в которых степени окисления хлора принимаются равными I, III, V и VII.

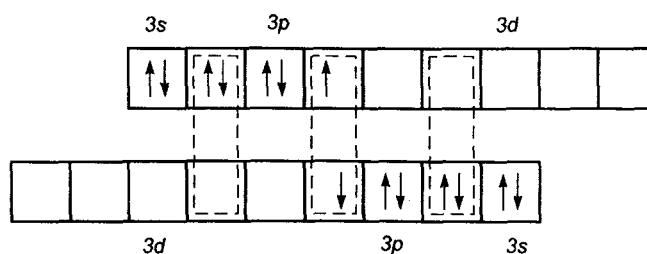
Некоторые сведения о вертикальных гомологах пары фтор-хлор приведены в табл. 1.

Подобно фтору, молекула хлора двухатомна. Но, в отличие от F_2 , в молекуле хлора имеет место дополнительное π -связывание.

Последнее возникает по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары одного атома и свободной $3s^1$ -орбитали другого.

Свойства вертикальных гомологов

Параметры	Фтор	Хлор
Температура плавления, °С	-223	-100,48
Температура кипения, °С	-187	-34,15
Межъядерное расстояние в молекуле Э_2 , 10^{-10} нм	1,42	2,00
Силовая константа связи, Э-Э	4,50	3,2
Энергия диссоциации Э_2 , кДж/моль	151	239
Нормальный потенциал $\text{Э}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Э}$, В	2,85	1,36



Согласно представлениям Шукарева [4], возможность частичного заселения $3d$ -орбитальных позиций в молекуле хлора связана с небольшими значениями энергий перехода от $3p$ до $3d$ -уровней. Считается, что кратность связи в молекуле хлора составляет 1,2. π -связь заметно упрочняет молекулу и поэтому энергия диссоциации Cl_2 оказывается больше (239 кДж/моль), чем у F_2 (151 кДж/моль). Поскольку на связывающих орбиталях имеется на два электрона больше, чем на разрыхляющих, кратность связи в молекуле F_2 принимается равной 1.

Для элементов пары хлор-фтор обнаруживается существование сходства, состоящего в том, что нейтральные атомы F и Cl имеют семь внешних электронов. Такого рода сходство, в основе которого лежит один и тот же тип внешней оболочки атома, прототипом которого является семиэлектронный в наружном слое атома фтора, повторяется у хлора. Отсюда вытекает формальное сходство возможных степеней окисления-восстановления и химических формул. Так, например, для соединений элементов одного и того же вертикального столбца имеется первая степень окисления и общая формула их для всех галогенидов щелочных металлов (MeX). Такое сходство в ряде случаев

бывает лишь внешним, скорее формально количественным или качественным.

Функциональные различия химических элементов-гомологов зависят от существенных, специфических их характеристик. Так, значения ионизационных потенциалов и сродства к электрону у фтора и хлора неодинаковы (количественная разница). Между этими элементами имеется и более существенное различие – качественное. Во внешней оболочке атома фтора, кроме занятых электронами семи вакансий, имеется в том же слое еще только одна свободная, а хлор, кроме занятых $3s^2p^5$ -мест и свободной p -вакансии, в том же третьем слое имеет еще 10 вакансий с символом $3d$ не слишком далеких по своей энергии от $3p$ -орбиталей. Эти вакансии в нормальной последовательности свободных атомов элементов системы заполняются лишь в IV периоде после того, как два $4s$ -электрона четвертого слоя займут свои места в атомах K и Ca и тем самым передвинут $3d$ -орбитали на более глубокие энергетические позиции. Некоторые $3d$ -вакансии у хлора смещаются в силовом поле лиганд в более выгодное энергетическое положение и могут быть заняты электронами, которые переходят от неразделенных пар атомов лиганд, например, от атомов кислорода присоединяют к хлору. Переход на $3d$ -орбитали можно представить себе

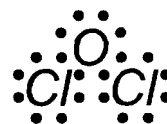
и при возбуждении собственных 3s или 3p-электронов атомов хлора. Возможное участие d-орбиталей в химических связях создает совершенно новую (совсем отсутствующую у фтора) склонность к повышению координационного числа. Кроме того, наблюдаются особые



Рассмотренные соединения по форме гомологически сходны друг с другом, но по внутреннему содержанию качественно отличны: фтор, стоящий в правом верхнем углу таблицы элементов, не может быть окислен; даже кислород для него является восстановителем. Хлор в оксиде Cl_2O , наоборот, находится на первой степени окисления [5].

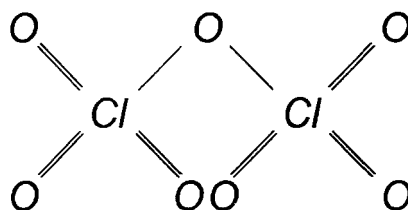
соотношения для энергий и природы химических связей, а также повышаются степени окисления и координационные числа хлора по сравнению с фтором.

Нормальные атомы фтора и хлора с кислородом образуют оксиды:



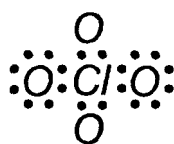
Хлор, в противоположность неспособному к окислению фтору, может повысить свою степень окисления от +1 до +7 при соединении с кислородом.

Координационное число окисленного хлора достигает четырех, координационное число фтора максимально равно двум [4].



Уменьшенная способность фтора к окислению, то есть к отдаче электронов, объясняется большей прочностью связи его электронов с ядром по сравнению с O или Cl; у фтора для возбуждения электронов, сопровождаемого нарушением электронных пар и появлением одиночных электронов, требуется больше энергии, чем для возбуждения электронов кислорода и хлора. Все это зависит от большего заряда ядра

по сравнению с ядром кислорода и от более близкого расстояния внешнего электрона хлора от ядра этого атома (третий слой от ядра). Кроме того, существенно отсутствие d-вакансии во внешнем (втором) слое атома фтора и необходимость при возбуждении атома фтора направлять электрон второго слоя в третий, что требует чрезмерно большей работы [3–6].



Таким образом, сходство по гомологии в вертикальном столбе системы состоит в повторении (и то неполном) форм соединений: OF_2 , HF, Cl_{120} , HCl, но может в то же время функционально быть связано с проявлением больших химических различий.

Сходство по аналогии характерно для диагоналей системы. Элементы, приходящиеся на одну и ту же диагональ, принадлежат к различным группам (например, O и Cl) и гомологического сходства форм соединений проявлять не будут, достаточно для этого сравнить формулы H_2O и HCl. В то же время по своим химиче-

ским функциям O и Cl во многом сходны, и их сопоставление имеет глубокий интерес и значение.

Для этого периодическая система элементов разворачивается [4] на 45° так, что главная диагональная ось A-B, идущая через F, S, As, Sk, Tl, Ra, Ec-Fr сделана вертикальной; диагонали, перпендикулярные к главной оси, можно сравнить как бы с ребрами системы: они горизонтальны (рис. 1).

Рассмотрим свойства элементов диагональных серий.

Литий начинает серию элементов-восстановителей: эти элементы Li, Mg, Ga, Sn, Bi частично базогены (образователи оснований), частично ацидогены (образователи кислот); так, литий и магний дают оксиды основные и гидроксиды; для остальных членов этой серии характерна некоторая амфотерность и даже пе-

реход к кислотной функции (оловянная и висмутовая кислоты). Простые вещества в данном ряду – металлы; они являются преимущественно катионогенами, но последние члены серии (особенно Sn и Bi) способны образовывать анионы.



Рис. 1. Характеристика диагональных разрезов периодической системы Д. И. Менделеева

Порядковые номера элементов-аналогов серии (Li - Bi) табл. 2, а именно 3, 12, 31, 50 и 83 отличаются друг от друга на 9, 19, 19 и 33 единицы вместо обычной последовательности разностей гомологов в вертикальном столбце периодической системы, то есть 8, 18, 18, 32 (таковы, например, разности номеров для F, Cl, Br, I, At (табл. 3) по [4].

Серия, идущая от бериллия Be, Al, Ge, Sb, Pb, также характеризуется восстановительной способностью; эти элементы проявляют в виде простых веществ металлические свойства, хотя в отдельных случаях (Ge) встречаются и полупроводники.

Все элементы серии бериллия способны образовывать не только катионы, но и анионы, то есть могут проявлять амфотерность. Оксиды их также амфотерны, то есть обладают переходными свойствами – слабоосновными и слабокислотными.

Диагональная серия, возглавляемая бором, представлена элементами: B, Si, As, Te, At. В виде простых веществ они проявляют свойства полупроводников – веществ, промежуточных между металлами и диэлектриками. В химическом отношении они играют роль главным образом восстановителей, хотя и образуют почти исключительно анионы. Оксиды их и гидраты оксидов слабокислотны.

Пара элементов O и Cl – окислители, анионогены и ацидогены (образователи кислот).

Переходя к сравнению хлора и кислорода как диагональных аналогов, сходных по окислительной способности, следует отметить, что энергии разрыва химической связи между H и Cl, H и O в молекулах HCl и HO почти равны друг другу (газ и 419 кДж), а в случае сравнения HCl и H₂O также близкие (газ и в среднем 462,9 кДж).

Различие в энергии связей H-Cl и H-F (569,8 кДж) больше, чем для Na-Cl и Na-F (411,3 и 480,3 кДж/моль).

Кислород и хлор, давая насыщенные соединения с водородом, неодинаковые по форме, образуют связи с приблизительно одинаковым выделением энергии.

В диагональной паре O-Cl нет сходства количественного, т.е. сходства алгебраических формул соединений, равенства числа внешних электронов, идентичности набора степеней окисления и восстановления, но зато есть сходство, связанное с химической функцией, сходство, зависящее не от равенства целочисленных характеристик (валентности и степеней окисления), а от качественной химической, функциональной близости. Эта последняя зависит в свою очередь от количественного сходства сложных нецелочисленных характеристик – сродства к электрону, эффективных ядерных зарядов. Диагональные аналоги являются следствием того, что движение вправо по ряду периодической системы повышает ионизацион-

ные потенциалы, а переход вниз по вертикальному столбцу уменьшает их [1, 2]. В результате и получается компенсация этих влияний, а от-

сюда и функциональное сходство свойств, лежащих на диагонали.

Таблица 2

Диагональные аналоги периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Элемент	Группа	Порядковый номер	Строение внешнего электронного слоя	Периодичность электронных структур
Li	I	3	$2s^1$	-
Mg	II	12	$3s^2$	9
Ga	III	31	$4s^2 4p^7$	19
Sn	IV	50	$5s^2 3p^2$	19
Bi	V	83	$6s^2 6p^3$	33
Be	II	4	$2s^2$	-
Al	III	13	$3s^2 3p^1$	9
Ge	IV	32	$4s^2 4p^2$	19
Sb	V	51	$5s^2 5p^3$	19
Po	VI	84	$6s^2 6p^4$	33
Fr	VI	68	$4f^2 126s^2$	17
At	VII	85	$6s^2 6p^5$	32
B	III	5	$2s^2 2p^1$	-
Si	IV	14	$3s^2 3p^2$	9
As	V	33	$4s^2 4p^3$	19
Te	VI	52	$5s^2 5p^4$	39
At	VII	85	$6s^2 6p^5$	33
C	IV	6	$2s^2 2p^2$	-
P	V	15	$3s^2 3p^1$	9
Se	VI	34	$4s^2 4p^4$	19
I	VII	53	$5s^2 5p^5$	19
N	V	7	$2s^2 2p^3$	-
S	VI	16	$3s^2 3p^4$	9
Br	VII	35	$6s^2 6p^5$	19
O	VI	8	$2s^2 2p^4$	-
Cl	VII	17	$3s^2 3p^5$	9

Таблица 3

Вертикальные гомологи Периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Элемент	Группа	Порядковый номер	Строение внешнего электронного слоя	Периодичность электронных структур
<i>I</i>	2	3	4	5
Li	1	3	$2s^1$	-
Na	1	11	$3s^1$	9
K	1	19	$4s^1$	9
Rb	1	37	$5s^1$	16

Таблица 3 (продолжение)

<i>I</i>	2	3	4	5
Cs	1	55	6s ¹	18
Fr	1	87	7s ¹	32
Be	2	4	2s ²	-
Mg	2	12	3s ²	8
Ca	2	20	4s ²	8
Sr	2	38	5s ²	18
Ba	2	56	6s ²	18
Ra	2	88	7s ²	32
B	3	5	2s ² 2p ¹	-
Al	3	13	3s ² 3p ¹	8
Ga	3	31	4s ² 4p ¹	18
Zn	3	49	5s ² 5p ¹	18
Tl	3 4	81	6s ² 6p ¹	32
C	4	6	2s ² 2p ¹	-
Si	4	14	3s ² 3p ²	8
Ge	4	32	4s ² 4p ²	18
Sn	4	50	5s ² 5p ²	18
Pb	4	82	6s ² 6p ²	32
N	5	7	2s ² 2p ³	-
P	5	15	3s ² 3p ³	8
As	5	33	4s ² 4p ³	18
Sb	5	51	5s ² 5p ³	18
Bi	5	83	6s ² 6p ³	32
O	6	8	2s ² 2p ⁴	-
S	6	16	3s ² 3p ⁴	8
Se	6	34	4s ² 4p ⁴	18
Te	6	52	5s ² 5p ⁴	18
Po	6	84	6s ² 6p ⁴	32
F	7	9	2s ² 2p ⁵	-
Cl	7	17	3s ² 3p ⁵	8
Br	7	35	4s ² 4p ⁵	18
I	7	53	5s ² 5p ⁵	18
At	7	85	6s ² 6p ⁵	32
Ne	8	10	2s ² 2p ⁶	-
Ar	8	18	3s ² 3p ⁶	8
Kr	8	36	4s ² 4p ⁶	18
Xe	8	54	5s ² 5p ⁶	18
Rn	8	86	6s ² 6p ⁶	32

Основываясь на представлениях целесообразности замены кислорода на галогены с учетом вертикальной гомологии и диагональной аналогии элементов, нами осуществлен синтез галогенсодержащих эмалей и изучены их основные физико-химические свойства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дей, К. Теоретическая неорганическая химия [Текст] / К. Дей, Д. Селбин. – М.: Химия, 1976. – 567 с.
2. Казрачис, А. П. Исследование зависимости точек плавления галогенидов щелочных металлов от их состава и структуры [Текст] / А. П. Казрачис // Ж. физ. химии. – 1970. – 44, № 47. – С. 1651-1656.
3. Казрачис, А. П. Исследование зависимости температур плавления тугоплавких редких металлов от некоторых атомных, кристаллохимических, термодинамических и механических параметров [Текст] / В кн.: Монокристаллы тугоплавких и других металлов / А. П. Казрачис. – М.: Наука, 1971. – С. 50-59.
4. Щукарер, С. А. Неорганическая химия. – Т. 1 [Текст] / С. А. Щукарер. – М.: Высш. шк., 1970. – 349 с.
5. Ахметов, Н. С. Неорганическая химия [Текст] / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1969. – 640 с.
6. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст] / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высш. шк., 1973. – 479 с.

Поступила в редколлегию 26.08.2008.