

С. П. ЖДАНОВ

О ВОЗМОЖНОСТЯХ РАСЧЕТА СОДЕРЖАНИЯ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО БОРА В НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ИЗ ИХ СОСТАВА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 11 III 1974)

Сведения о координационном состоянии бора в стеклах чрезвычайно важны при изучении свойств стекол и их атомной структуры. Попытки получить такие сведения из анализа зависимостей свойств борсодержащих стекол от их состава в ⁽¹⁻⁵⁾ и из данных я.м.р. ⁽⁶⁻⁸⁾ привели к существенно разным результатам.

На рис. 1 приведены значения $N_4 = V_{IV}/V_{\text{общ}}$, определенные в натриево-боросиликатных стеклах методом я.м.р. в ^(7, 8) и в настоящей работе*. Из данных ⁽¹⁻⁴⁾ и рис. 1 можно видеть, что переход бора из одного координационного состояния в другое в натриевоборосиликатных стеклах сложным образом связан с изменением их состава. В литературе ^(1-4, 7) не сделано попыток какой-либо интерпретации этой сложной связи и ее отдельных проявлений. Вместе с тем наблюдающиеся изменения N_4 в зависимости от $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ для натриевоборосиликатных стекол могут найти объяснение, если исходить из следующих структурно-химических принципов, ограничивающих возможности образования борокислородных тетраэдров в стеклах и условия их сочленения с кремнекислородными тетраэдрами в общей кремнеборокислородной сетке стекла.

1. При наличии в стеклах двух кислотных окислов, B_2O_3 и SiO_2 , щелочной окисел в первую очередь связывается с B_2O_3 с образованием групп $\text{Na}^+(\text{BO}_4^-)$, а затем $\text{Na}^+(\text{OBO}_{3/2})$, и лишь после того, когда содержание Na_2O в стеклах начинает превышать содержание B_2O_3 , в стекле образуются силикатные группы $\text{Na}^+(\text{OSiO}_{3/2})$. Такая последовательность образования атомных групп следует из сопоставления энтальпий и свободных энергий образования боратов и силикатов ⁽⁹⁾ и находит прямое подтверждение в данных я.м.р. ⁽⁶⁻⁸⁾. Предпочтительное формирование борокислородных тетраэдров в стеклах может быть объяснено большим выигрышем энергии при образовании четырех sp^2 -гибридных σ -связей в борокислородных тетраэдрах вместо трех sp^2 -гибридных σ -связей в треугольниках (BO_3). Образование тетраэдров (BO_4) в стеклах должно быть энергетически выгодно также и потому, что оно сопровождается значительным ростом плотности упаковки кислорода в стекле.

2. Борокислородные тетраэдры в натриевоборосиликатных стеклах не могут сочленяться друг с другом непосредственно с помощью общих мостиковых кислорода, а лишь с помощью промежуточных связей с группами ($\text{BO}_{3/2}$), ($\text{OBO}_{3/2}$), ($\text{SiO}_{3/2}$) и ($\text{OSiO}_{3/2}$). Идея о невозможности непосредственного сочленения отрицательно заряженных борокислородных тетраэдров друг с другом, была высказана в ^(9, 10); она находит подтверждение в структурах безводных щелочных кристаллических боратов, в которых тетраэдры (BO_4) никогда (кроме дибората лития) не связываются непосредственно, и всегда экранируются треугольниками (BO_3).

* Автор благодарит Г. Шмиделя за любезно выполненные определения содержания тетраэдрического бора в этих образцах стекол.

Аналогию этому можно видеть в кристаллических структурах щелочных алюмосиликатов (цеолиты, полевые шпаты), где отрицательно заряженые тетраэдры (AlO_4^-) также не сочленяются непосредственно.

3. В натриевоборосиликатных стеклах все мостиковые кислороды групп ($BO_{3/2}$) и ($OBO_{2/2}$) могут быть общими с группами ($BO_{3/2}$), но тетраэдрические группы ($SiO_{4/2}$) могут иметь с группами ($BO_{3/2}$) не более трех общих кислородов, а группы ($OSiO_{3/2}$) только один общий кислород. Эти

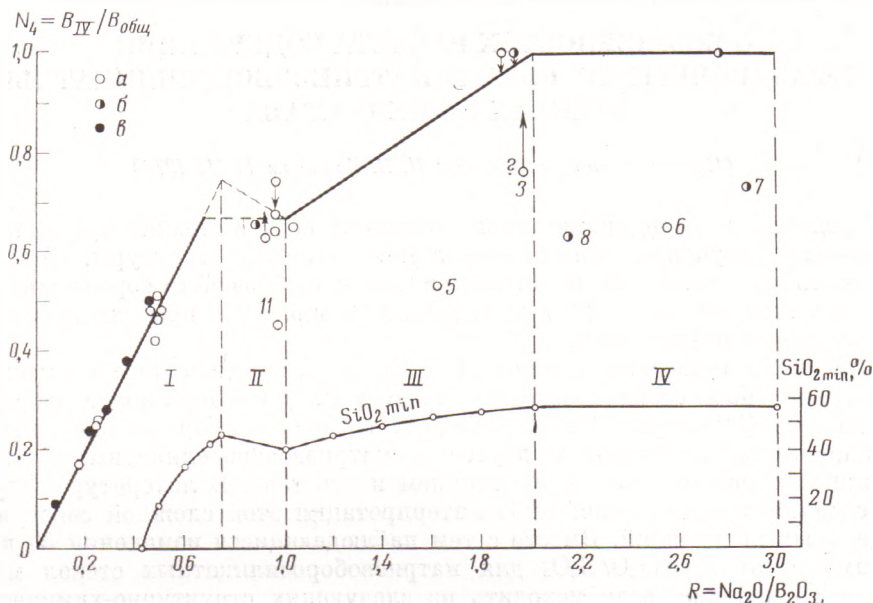


Рис. 1. Экспериментальные величины N_4 , граница их максимально возможных значений и минимальные содержания SiO_2 в стеклах, при которых достигается максимальное содержание V_{IV} при данном R : a — данные (7), b — данные автора, v — данные (8)

условия сочленения групп определены из анализа содержаний V_{IV} , полученных методом я.м.р. в стеклах разных составов.

4. В тетраэдрах (BO_4), входящих в общую кремнеборокислородную сетку натриевоборосиликатных стекол, по крайней мере один из четырех мостиковых кислородов должен быть общим с группами ($BO_{3/2}$), ($OBO_{2/2}$) или ($OSiO_{3/2}$). Требования этого принципа находят косвенное подтверждение в неполноте перехода всего бора в тетраэдрическую координацию в стеклах с $R=1$ и в обязательном наличии избыточной Na_2O для того, чтобы весь бор мог оказаться в тетраэдрах.

Использование этих принципов позволяет не только определять значения $N_{4,max}$ в виде функции от R для широкой области изменения состава натриевоборосиликатных стекол, но и рассчитывать V_{IV} и N_4 в любом из этих стекол, исходя только из аналитического состава.

В соответствии с первым принципом и устанавливаемой им последовательностью образования атомных групп, в каждом стекле должна наблюдаться тенденция к максимальному содержанию борокислородных тетраэдров и при любом $R \leq 1$ $N_{4,max}$ должно стремиться к R , если накоплению V_{IV} в стекле не препятствуют структурные ограничения, вытекающие из трех последующих принципов.

Условием полного экранирования всех борокислородных тетраэдров в натриевоборатных стеклах, когда x максимально и в них присутствуют лишь группы $Na^+(BO_{3/2})$ и ($BO_{3/2}$), является равенство

$$4x_{max} = 3d, \quad (1)$$

где x и d соответственно содержание группы $\text{Na}^+(\text{BO}_{1/2})$ и $(\text{BO}_{3/2})$. Принимая во внимание, что

$$V_{\text{IV}} + V_{\text{III}} = V_{\text{общ}}, \quad (2)$$

получаем $N_{4 \text{ max}} = V_{\text{IV max}} / V_{\text{общ}} = 0,428 R$. Следовательно, в натриевоборатных стеклах максимально возможное содержание V_{IV} не может превышать 43% от общего содержания бора ($V_{\text{общ}}$) в стекле и должно достигаться при $R=0,428$, т. е. когда содержание Na_2O в стекле составляет 30 мол.%. Эти результаты находятся в согласии с данными прямых определений N_4 методом я.м.р. (6) и подтверждаются (10).

В натриевоборосиликатных стеклах помимо групп $(\text{BO}_{3/2})$ в экранировании тетраэдров (BO_4) участвуют также группы $(\text{SiO}_{4/2})$. Поэтому в таких стеклах и после того, когда R достигает значения 0,428, должно продолжаться накопление V_{IV} до его максимальных содержаний, отвечающих равенству $N_{4 \text{ max}} = R$, пока этому не станут препятствовать ограничения, вытекающие из принципа 4. В соответствии с этими ограничениями накопление тетраэдров (BO_4) должно было бы прекратиться при $V_{\text{IV}} = 3(\text{BO}_{3/2})$, т. е. когда $N_{4 \text{ max}} = R = 0,75$. Однако можно ожидать некоторого распределения связей треугольников (BO_3) между тетраэдрами (BO_4) и (SiO_4) , поэтому в натриевоборосиликатных стеклах равенство $N_{4 \text{ max}} = R$ будет ограничиваться верхними значениями R , лежащими, вероятно, между 0,66 и 0,75.

В области изменения R от 0,75 до 1 в стеклах будут образовываться вместе с группами $\text{Na}^+(\text{BO}_{1/2})$ также группы $\text{Na}^+(\text{OBO}_{3/2})$ и максимально возможное содержание V_{IV} в этих стеклах будет теперь уже ограничиваться в соответствии с принципом 4 соотношением

$$x_{\text{max}} = 2y + 3d, \quad (3)$$

где y — содержание групп $\text{Na}^+(\text{OBO}_{3/2})$. Из этого соотношения, с учетом последовательности образования боратных и силикатных групп, можно прийти к равенству

$$x_{\text{max}} = V_{\text{IV max}} = 2D - 2C/3, \quad (4)$$

где C — содержание Na_2O , а D — содержание B_2O_3 в стекле, мол.%. Из равенства (4) путем простого преобразования можно для области $0,75 \leq R \leq 1$ получить

$$N_{4 \text{ max}} = (1 - R/3). \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, в согласии с имеющимися данными я.м.р. (7), что при $R=1$ весь бор не может быть в тетраэдрах.

После того, когда содержание Na_2O превысит содержание B_2O_3 ($R > 1$), в стеклах начинают образовываться группы $\text{Na}^+(\text{OSiO}_{3/2})$, а условия, ограничивающие максимальное содержание V_{IV} в соответствии с принципом 4, будут определяться равенством

$$x_{\text{max}} = 2y + c, \quad (6)$$

где c — содержание групп $\text{Na}^+(\text{OSiO}_{3/2})$ в стекле. Подставив в это равенство $y = V_{\text{общ}} - V_{\text{IV max}}$ и $c = 2C - V_{\text{общ}}$, получим $3V_{\text{IV max}} = 2C + V_{\text{общ}}$. После деления обеих частей последнего равенства на $V_{\text{общ}}$ и некоторых преобразований получим для области $1 \leq R \leq 2$

$$N_{4 \text{ max}} = (R + 1)/3. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что N_4 может стать равным 1 только в стеклах, у которых $R=2$ и больше. Этот вывод, как можно видеть из рис. 1, также находится в хорошем согласии с данными я.м.р.

Из выполненных расчетов следует, что должны быть выделены четыре области отношений R , в каждой из которых зависимость $N_{4 \text{ max}}$ от R описывается собственным линейным уравнением. Ординаты ломаной линии, приведенной на рис. 1, определяют максимально возможные значения N_4 для стекол с данным R . Эти значения могут достигаться лишь в тех стеклах, в которых при максимальном содержании борокислородных тетраэдр-

ров обеспечивается их полное экранирование в соответствии с требованиями принципов 2 и 3.

Для стекол, у которых $0,75 \leq R \leq 1$, условия полного экранирования определяются уравнением $4x = 3d + 2y + 3a$, где a — содержание групп $(\text{SiO}_4)_{-2}$. Это уравнение может быть преобразовано

$$x = D + A/2 - C/3, \quad (8)$$

где A , C и D — содержание в стекле (в мол.%) соответственно SiO_2 , Na_2O и B_2O_3 . Для стекол с $R > 1$ исходное уравнение $4x = 2y + c + 3a$, может быть представлено в виде

$$x = 4D/3 + A/2 - 2C/3. \quad (9)$$

Полное экранирование борокислородных тетраэдров при их максимально возможном содержании в стеклах с данным R обеспечивается лишь при

Таблица 1

Обозначения стекол	Состав, мол. %			R	Содержание атомных групп в расчете на 100 молек. окислов					N ₄	
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃		[SiO ₄] ₂	[SiO ₃] ₂	[BO ₃] ₂	[BO ₄] ₂	[BO ₂] ₂	расчет	я.м.р.
	A	C	D		a	c	d	x	y		
11	21,0	38,9	40,2	0,97	21,0		2,6	37,7	40,1	0,47	0,45
5	38,2	38,2	23,6	1,62	9,0	29,2		25,1	22,1	0,53	0,53
8	45,9	36,9	17,2	2,15	6,5	39,4		21,3	13,1	0,62	0,63
6	51,5	34,9	13,7	2,55	9,1	42,4		20,7	6,7	0,75	0,65
7	50,0	37,1	12,9	2,88	1,6	48,4		17,5	8,3	0,68	0,73

некотором минимальном (A_{min}) содержании SiO_2 . (Величины A_{min} могут быть взяты из нижней кривой рис. 1, полученной расчетным путем.) В стеклах, в которых содержание SiO_2 меньше A_{min} , значения x и N_4 могут быть рассчитаны по уравнениям (8) и (9).

Результаты таких расчетов для стекол 5, 6, 7, 8 и 11 (рис. 1) представлены в табл. 1.

Расчитанные значения N_4 для всех этих стекол оказались в удивительно хорошем соответствии со значениями, определенными методом я.м.р. Если принять во внимание, что все другие экспериментальные точки (за исключением стекла 3) в пределах возможных погрешностей также отвечают расчетным значениям $N_{4\text{max}}$, то можно прийти к заключению, что развитые в настоящей работе представления об обязательном экранировании борокислородных тетраэдров и условиях их образования и сочленения с другими структурными группами в натриевоборосиликатных стеклах реальные и отражают особенности атомной структуры этих стекол. Вместе с тем эти представления должны быть справедливыми и для других щелочноборосиликатных стекол с учетом их специфических особенностей (например, возможности образования диборатных групп в литиевых стеклах).

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
8 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Аппен, ЖПХ, т. 26, 569 (1953). ² А. А. Аппен, Химия стекла, Л., 1970.
³ Л. И. Демкина, Исследование зависимости свойств стекол от их состава, М., 1958.
⁴ О. С. Щавелев, Оптико-механич. пром., № 7, 37 (1962). ⁵ J. M. Stevel, Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass, N. Y.—Amsterdam, 1948. ⁶ Ф. Д. Брей, В сборн. Стеклообразное состояние. Тр. IV Всесоюзн. совещ. 16–21 марта, 1964 г., Л., 1965, стр. 237. ⁷ М. Е. Милберг, J. G. O'Keefe et al., Phys. Chem. Glasses, v. 13, 79 (1972). ⁸ С. П. Жданов, И. Кэргер, Е. В. Коромальди, ДАН, т. 204, 622 (1972). ⁹ С. П. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН (1959), 1011. ¹⁰ С. П. Жданов, В сборн. Стеклообразное состояние, Тр. III Всесоюзн. совещ., Изд. АН СССР, 1960, стр. 502.