

Přehledný referát

SYSTEMATIKA SKLOTVORNÝCH PRVKŮ

MILOŠ B. VOLF

Sklárny Kavalier, n. p., Sázava

Došlo dne 2. 8. 1972

Cílem práce je navržení systematického rozdělení prvků vystupujících jako stavební kameny anorganických skel, které by upřesnilo dosud užívané klasické členění sklotvorných prvků na mřížkotvorné, pozměňující a intermediární. Jako třídícího kritéria je užito rozložení elektronů v atomech, schopnosti hybridizace a ionizačního a iontového potenciálu. Tato kritéria umožňují rozčlenit sklotvorné prvky v užší podskupiny, ve kterých se vyznačují příbuzným projevem na fyzikální vlastnosti skel.

Periodickou soustavu prvků můžeme srovnat s mapou [1]—[3], na které jsou prvky rozděleny na kartografické celky podle rozložení elektronů kolem jádra na:

- prvky typické — s elektronovou konfigurací inertních plynů, se 2 nebo 8 elektrony v předvalenční sféře (neúplná je pouze vnější hladina valenční);
- prvky přechodné skupiny II A — se 2 neúplnými hladinami, s vnitřní hladinou *d* a vnější *s*;
- prvky vzácných zemin — se 3 neúplnými hladinami: vnitřními *f* a *d* a vnější hladinou *s*;
- prvky odchylné skupiny II B — lišící se od prvků typických i přechodných 18čtetnou skupinou elektronů. Sklům udělují vlastnosti odchylné od prvků přechodných, a proto je zde dále označujeme zkráceně jako prvky odchylné
- prvky nekovové: podskupina kyslíku a podskupina fluoru;
- vzácné plyny — vnější hladina je plně obsazena 8 elektrony.

Tyto celky však neříkají nic o účasti prvků na stavbě skla. Mezi prvky typickými nalézáme jak mřížkotvorné (Si, B, P, Ge), tak modifikující (Na, Ca) i intermediární (Mg, Be, Al). Prvky intermediární jsou rozptýleny mezi odchylnými (Zn, Cd), přechodnými (Ti, V) i typickými (Al, Be). Prvky intermediární představují proti 4 prvkům mřížkotvorným (Si, B, P, Ge) a 8 prvkům modifikujícím (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) velmi obsáhlou a mnohotvárnou skupinu, které dosud chybí přirozená systematika.

Jako hlavní systematické kritérium pro přirozený systém prvků schopných se podílet na stavbě skla zvolme sklon prvku tvořit ve skle komplexní anionty. Vznik komplexního aniontu ve skle vysvětluje Pauling [4] na známém příkladu hliníku. Trojmocný Al^{3+} tvoří v alkalických sklech tetraedry podobné tetraedrům křemíku, s koordinačním číslem 4 centrálního iontu. Protože koordinační číslo 4 převyšuje mocenství 3, neutralizuje se čtvrtý nadbytečný negativní náboj kyslíku obvyklé jednomocným iontem alkálií, takže vzniká skupina, kterou můžeme zapsat jako $[(Na(AlO_{4/2}))^{4-}]$. Všechny kyslíky v tomto anionto-

vém komplexu jsou můstkové. Podobné komplexní anionty tvoří B^{3+} , ale i Zn^{2+} nebo Be^{2+} .

Za hlavní třídící znaky komplexotvornosti prvků ve skle volíme jejich hlavní a vedlejší kvantová čísla, ionizační a iontový potenciál.

Schopnost prvku tvořit komplexní anionty ve skle je obvykle spojena s představou v polohách elektronů. V chemické vazbě, ve valentním stavu, může mít atom jiné rozdělení elektronů než ve stavu základním. Při vzniku sloučeniny se uvolňuje energie, které může být využito k převedení elektronu z jedné hladiny do druhé. K tomu dochází nejčastěji u prvků s elektronovou konfigurací sp (Si, B, P) nebo dsp (Zr, Ti). Mezi orbity s a p je poměrně malý energetický rozdíl, takže není třeba velké energie k vytvoření nového orbitu přesunem elektronu. Tím vzniká velmi pevná hybridní vazba, elektronová hustota se soustředí do určitých oblastí (směrovaných např. u Al^{3+} do vrcholů tetraedru) a po přesunu jsou vnější elektrony rovnocenné.

Pro třídění sklotvorných prvků jsou vedle sp konfigurací důležité vnitřní orbity d u přechodných prvků. Přechodné prvky v nejvyšším valenčním stavu (např. Ti^{4+}) mají pevnost komplexů zhruba přímo úměrnou iontovým potenciálům z/r_i . V nižších oxidačních stupních však tato závislost neplatí. Podle stupně zaplnění d -orbitů nebo podle toho, k jaké hybridizaci dochází mezi orbity d nebo f s s a p orbity, vznikají rozmanité útvary kolem centrálního atomu nebo kationtu (oktaedry, tetragonální nebo trigonální pyramidy i plošné tetragonální útvary). Tetraedrické uspořádání podobné tetraedrům $[SiO_4]$ je velmi vzácné a je známo jen u polyvalentních přechodných prvků v jejich vysokém oxidačním stupni, jako u CrO_4^{2-} , FeO_4^{2-} , Mn_2^{2-} . Taková uspořádání se liší více či méně od struktury spojitě skelné mřížky a nezapadají do jejího geometrického prostorového schématu. Pevnost jejich komplexů je variabilní a neřídí se úměrností iontovému potenciálu z/r_i . Takové geometricky odlišné útvary se oddělují ve formě odmísení nebo zákalů (Ti, Zr, W).

Pevnost komplexních aniontů projevující se ve skle např. úměrným vlivem na teplotní roztažnost, je většinou přímo úměrná iontovému potenciálu z/r_i , jak již bylo uvedeno. Příkladem může být řada $Al > Sc > Y > La$. Složitější situace vzniká u dvojic iontů stejné velikosti a stejného náboje, z nichž jeden patří k prvkům typickým nebo přechodným, druhý k odchylným vedlejším skupin, jako: $K \times Cu^I$, $Ca \times Cd$, $Sc \times Ga$. Prvky odchylné tvoří ve skle pevnější komplexy, než by odpovídalo jejich z/r_i . Je to v souvislosti s tím, že konfigurace 18četné skupiny elektronů stíní méně jádro, a následkem toho jsou i silová pole kationtů vyšší, než bychom soudili podle iontových potenciálů.

Jako dalšího třídícího kritéria užijeme ionizační potenciál I . Je definován jako práce, jíž je třeba k odtržení nejvolněji vázaného elektronu v jeho základním orbitu u neutrálního atomu v plynném stavu. Čím je ionizační potenciál větší, tím je i obecně větší schopnost prvku tvořit pevné kyslíkové komplexy [5].

Vynecháme-li prvky Cu, Ag, Au a prvky skupiny Pt a Pd, jejichž komplexy s kyslíkem jsou nestabilní, můžeme ostatní sklotvorné prvky roztřídit podle výše uvedených kritérií do tří hlavních skupin, které se kryjí se starším rozdělením na prvky mřížkotvorné, modifikující a intermediární.

Prvky mřížkotvorné (Si, B, P, Ge) mají vnější elektrony v poloze sm_p^n , kde m a n je počet elektronů v orbitech. Součet ($m + n$) je 3, 4 nebo 5. Mají malé poloměry r_i a nízkou polarizovatelnost, pokud ji vyjadřujeme iontovou refrakcí R_i . Vyznačují se vysokými ionizačními potenciály I nad 8. Ve skle tvoří

polyionty. Jejich kysličníky jsou schopné vyskytovat se ve skelném stavu a tvořit tak monomérní skla. Ve vícesložkových sklech tvoří souvislou prostorově zesítenou mříž.

Prvky pozměňující (modifikátory) — Li až Ba — mají vnější elektrony v orbitu s . Jejich iontové potenciály, ionizační potenciály i jejich elektronegativity jsou malé. Ve skle se vyznačují iontovými vazbami. Netvoří ve skle komplexy, ve kterých by byly centrálním iontem. Pozměňují však individuálně vlastnosti skel z mřížkotvorných kysličníků, a odtud jejich jméno. Zvyšují teplotní roztažnost, zhoršují chemickou odolnost, snižují viskozitu, zvyšují elektrickou vodivost.

Prvky intermediární leží mezi oběma předchozími skupinami. Ve svém členění jsou složitější a jeví se nutné rozlišit mezi nimi tyto podskupiny:

Podskupina 1-1 zahrnuje prvky typické i odchylné: Al, Ga, In. Vyznačují se elektronovou konfigurací sp a navazují tak na skupinu prvků mřížkotvorných. Konfigurace sp umožňuje hybridizaci, která vede ke vzniku komplexů se silně směrovanými vazbami, přesto že ionizační potenciály I jsou nízké. Zvyšují chemickou odolnost, málo ovlivňují roztažnost, zvyšují viskozitu a snižují sklon k odskelnění.

Podskupina 1-2 zahrnuje odchylné prvky (Sn, Tl, Pb, Bi) s konfigurací sp jako u předchozí skupiny. Jsou silně doformabilní a za přítomnosti malých množství prvků s vysokým iontovým potenciálem (např. Si) jsou schopné tvořit ortokřemičitá skla, ve kterých jsou v soulase s jejich vysokými ionizačními potenciály vázány silně kovalentními vazbami, aniž SiO_2 v nich tvoří souvislou skelnou mříž. Vyznačují se inertním párem elektronů, který určuje jejich zvláštní charakter. Způsobuje, že vystupují ve skle i jako prvky modifikující a tak se s nimi u konvenčních skel nejčastěji setkáváme (olovnaté křišťály). Zvyšují silně n_D , snižují viskozitu a povrchové napětí, zlepšují hygroskopicitu a zvyšují elektroizolační vlastnosti skel.

Vliv inertního páru elektronů u odchylných prvků slábne směrem od 6. periody k nižším periodám, až ve 4. periodě zaniká. Proto Sn, ležící v nižší periodě než Tl, Pb, Bi, tvoří přechod mezi podskupinou 1-1 a 1-2. V křemičitanových sklech se SnO však málo rozpouští, a proto i jeho vliv na vlastnosti skel je nevýrazný.

Podskupina 2 zahrnuje prvky s konfigurací d^m/s^n , kde m je větší než 1. Rozeznáváme podskupiny:

Podskupina 2-1 obsahuje prvky přechodné 4. periody (prvé velké periody) — Ti až Ni. Jsou vesměs polyvalentní, ve skle jsou pravidelně přítomny ve dvou oxidačních stupních vedle sebe. Mají vesměs vyšší ionizační potenciály I , zejména u Fe, Co, Ni, což ukazuje na jejich vysokou schopnost komplexotvornou. Ti, V, Cr mají poměrně vysoké elektronegativity a vysoké R_i , kdežto u Mn, Fe, Co, Ni jsou tyto hodnoty nižší. Podobně v řadě od V k Mn klesají ionizační potenciály I a iontové potenciály z/r_i , od Mn k Ni naopak stoupají. Mn představuje tedy jakýsi střed u této podskupiny, ve kterém dochází na obě strany ke zvratu. Ve skle barví prvky této podskupiny iontově.

Podskupina 2-2 zahrnuje přechodné prvky dalších dvou period, páté a šesté (Zr až Ta) lišící se od předchozí podskupiny tím, že nejsou polyvalentní a ve skle vystupují pouze ve své skupinové valenci. Vysoké ionizační potenciály napovídají silnou komplexotvornost. Mají vesměs vysoké R_i a zvyšují proto

index lomu, mají však nižší elektronegativity, což je charakteristické pro přechodné prvky všeobecně v porovnání s prvky odchylnými. Ve skle se snadno odměšují.

Podskupina 2-3 obsahuje prvky Mo a W, které navazují na předchozí podskupinu 2-3, mají však vyšší ionizační a iontové potenciály. Oba prvky skla barví, rozpouštějí se však v křemičitanových sklech nepatrně.

Podskupina 2-4 zahrnuje prvky čtvrté velké periody (aktinidy), které se vyznačují radioaktivitou. Ve skle přichází v úvahu pouze U a Th. Narozdíl od předchozí podskupiny mají oba prvky velmi nízké ionizační potenciály I , nízké elektronegativity a vysoká R_i . Zpevňují sklo daleko méně, než např. Al. Uranylové skupiny barví sklo zeleno-žlutě, thorium je ve skle bezbarvé.

Podskupina 3 typických prvků Be, Mg a příbuzná skupina odchylných prvků Zn a Cd se vyznačuje vnější elektronovou konfigurací s^2 . Tím stojí v blízkosti prvků modifikujících. Liší se však od nich velmi vysokými ionizačními potenciály I , ležícími svými hodnotami v samé blízkosti prvků mřížkotvorných. S nimi mají společné i nízké R_i a malé iontové poloměry a vyznačují se následkem toho vysokou pevností vazeb. Vysoké ionizační potenciály napovídají vznik komplexů ve skle. Be je známo ve skle v tetraedrickém uspořádání kyslíků, prvky Zn a Cd tvoří pevné komplexy se sírou.

Podskupina 4 zahrnuje prvky, jejichž společným znakem je nízký ionizační potenciál. Ve skle se chovají indiferentně a stojí svými vlastnostmi na samé hranici vedle prvků pozměňujících. Dělíme ji na dvě podskupiny.

Podskupina 4-1 zahrnuje přechodné prvky Sc, Y, La s neměnným mocenstvím, s elektronovou konfigurací d^1/s^2 , kterou se blíží předchozí skupině. Jejich ionizační potenciály I i elektronegativity jsou však malé. Mají malé iontové potenciály a ve skle nezvyšují pevnost vazeb. Vlivem na vlastnosti mají nejbliže ke skupině Ca—Sr—Ba.

Podobně se chovají prvky lanthanidů, které řadíme do podskupiny 4-2. Mají jednotný náboj $z = 3$ (mocenství jiná jsou anomální a nestálá) a mají málo odlišné iontové poloměry i ionizační potenciály. Trojmocenstvím navazují na La, s nímž mají podobné vlastnosti ve skle. Na rozdíl od lanthanu zabarvují skla.

Je tedy patrné, že intermediární prvky s elektronovou konfigurací sp a dsp mají blíže k mřížkotvorným a vyznačují se směrovanými vazbami, kdežto prvky s d^1/s^2 a s s^2 se blíží ve svém projevu ve skle prvkům modifikujícím.

Podíl prvků na stavbě skla je tedy určován vzájemnou kombinací hybridizace určené elektronovým obalem jádra a ionizačními potenciály.

Konfigurace sp a s ní spojená hybridizace společně s vysokými ionizačními potenciály a malými iontovými poloměry vedou ke tvorbě polyiontů prvků mřížkotvorných.

Konfigurace sp a dsp a s ní spojená hybridizace vede u prvků intermediárních k pevným komplexům (např. Al), aniž musí být ionizační potenciály velké.

Konfigurace s s velkými ionizačními potenciály (Be, Zn) vede rovněž ke vzniku pevných komplexů.

Konfigurace s s malými ionizačními potenciály (Sc, lanthanidy) řadí tyto prvky do sousedství prvků modifikujících.

Konfigurace s znemožňující hybridizaci a nízké ionizační potenciály spolu s velkými iontovými poloměry vedou k iontovým vazbám prvků pozměňujících.

Systematika sklotvorných prvků

Tabulka I

M	Rozložení elektronů			I	z/r _i	z*	e	R _i	Skupina
	typické	přechodné	odchýlné						
⁴ B ³⁺ ⁴ Si ³⁺ ⁴ P ⁵⁺ ⁴ Ge ⁴⁺	2s ² 2p ¹ 3s ² 3p ² 3s ² 3p ₃			8,3 8,15 10,5 7,9	25,00 15,38 29,41 10,00	1,56 2,32 2,72 3,04	2,01 1,74 2,06 2,02	4,45 7,52 8,1 12,4	(mřížkotvorné)
⁶ Al ³⁺ ⁶ Ga ³⁺ ⁶ In ³⁺	3s ² 3p ¹			5,98 6,00 5,78	5,66 4,84 3,80	1,98 2,64 3,26	1,47 1,82 1,49	6,8 10,9 15,3	(intermediární 1—1)
⁴ Sn ⁴⁺ ⁶ Tl ³⁺ ⁶ Pb ²⁺ ⁶ Bi ³⁺				7,33 6,11 7,41 7,29	5,80 3,41 1,69 2,94	3,67 4,02 4,44 4,62	1,90 1,90 1,60 1,67	17,2 30,6 27,4 30,5	1—2
⁶ Ti ⁴⁺ ⁶ V ⁵⁺ ⁶ Cr ³⁺ ⁶ Mn ²⁺ ⁶ Fe ²⁺ ⁶ Co ²⁺ ⁶ Ni ²⁺		3d ² /4s ² 3d ³ /4s ² 3d ⁵ /4s ¹ 3d ⁵ /4s ² 3d ⁶ /4s ² 3d ⁷ /4s ² 3d ⁸ /4s ²		6,83 6,74 6,76 6,43 7,90 7,86 7,63	6,61 9,26 4,88 2,44 2,60 2,72 2,86	2,82 2,82 2,80 2,94 3,04 3,03 3,00	1,6 1,9 1,56 1,3 1,7 1,7 1,8	19,0 25,6 22,0 11,7 11,1 9,2 9,2	2—1
⁶ Zr ⁴⁺ ⁶ Nb ⁵⁺ ⁶ Hf ⁴⁺ ⁶ Ta ⁵⁺		4d ² /5s ² 4d ⁴ /5s ¹ 5d ³ /6s ² 5d ³ /6s ²		6,83 6,88 — 7,70	5,56 7,41 — 7,81	3,58 — 5,63 —	1,66 1,23 — 1,33	20,8 24,5 — 23,4	2—2
⁶ Mo ⁶⁺ ⁶ W ⁶⁺		4d ⁵ /5s ¹ 5d ⁴ /6s ²		7,13 7,98	10,00 10,34	3,69 —	2,1 2,0	23,2 25,3	2—3
⁴ U ⁶⁺ Th		6d ¹ /7s ² 6d ² /7s ²		4,0 —	4,12 4,00	— —	1,4 1,11	28,9 25,0	2—4
⁴ Bc ²⁺ ⁶ Mg ²⁺ ⁶ Zn ²⁺ ⁶ Cd ²⁺	2s ² 3s ²			9,3 7,6 9,4 8,99	7,41 2,78 2,68 2,10	1,65 2,25 3,32 4,07	1,47 1,23 1,66 1,46	3,4 6,05 9,7 13,7	3
⁶ Sc ³⁺ ⁶ Y ³⁺ ⁶ La ³⁺		3d ¹ /4s ² 4d ¹ /5s ² 5d ¹ /6s ²		6,56 6,38 5,61	2,78 3,47 3,86	4,11 3,36 2,83	1,20 1,11 1,08	12,0 15,7 20,0	4—1
⁶ Ce ³⁺ ⁶ Nd ³⁺ ⁶ Lu ³⁺		4f ² /5s ² 5p ⁶ /6s ² 4f ⁴ /5s ² 5p ⁶ /6s ² 4f ¹⁴ /5s ² 5p ⁶ /6s ² 5d ¹		6,91 6,3 6,15	4,17 4,10 —	2,90 3,01 3,54	1,08 1,07 1,14	22,3 19,8 —	4—2
⁶ Li ¹⁺ ⁶ Na ¹⁺ ⁶ K ¹⁺ ⁶ Rb ¹⁺ ⁶ Cs ¹⁺ ⁶ Ca ²⁺ ⁶ Sr ²⁺ ⁶ Ba ²⁺	2s ¹ 3s ¹ 4s ¹ 5s ¹ 6s ¹ 4s ² 5s ² 6s ²			5,39 5,14 4,34 4,18 3,89 6,1 5,69 5,21	1,26 1,85 2,25 2,77 3,21 2,68 3,24 3,72	1,35 0,98 0,72 0,67 0,59 2,00 1,72 1,47	0,97 1,01 0,91 0,89 0,86 1,84 0,99 0,97	3,35 4,75 8,25 11,2 16,7 10,25 13,5 16,8	(modifikující)

Poznámka k tabulece

V prvním sloupci *M* značí první index nahoře koordinační číslo *C*, druhý index nahoře náboj *z*.
Ve sloupci *z/r_i* je udáván iontový potenciál pro hodnoty vztahující se na koordinační čísla *a* a počet nábojů uvedených ve sloupci *M*.

Toto rozdělení je uvedeno v tabulce, společně s ionizačními potenciály podle M. C. Daye a J. Selbina [5], iontovými potenciály podle Pincuse [6], vztaženými k iontovým poloměrům r_i podle R. D. Shannona a C. T. Previtta [7], efektivními náboji z^* podle H. Krebse [8], elektronegativitami e podle E. Jr. Littlea a M. Jonese [9] a iontovými refrakcemi R_i podle J. C. Younga a A. N. Finna [10], které bereme jako míru polarizovatelnosti.

Rozdělení prvků podle elektronových obalů a ionizačních potenciálů, jako hlavních třídících kritérií, umožňuje přesnější rozlišení a členění klasických tří skupin prvků mřížkotvorných, pozměňujících a intermediárních, a slučuje prvky v podskupiny, v nichž jeví ve skle ve svém projevu na fyzikální vlastnosti chemické příbuzenství.

Literatura

- [1] Volf M. B.: Czechoslovak Glass Review 16, 372 (1961).
- [2] Volf M. B.: VII^e Congres international du verre — Bruxelles 1965, str. 303.
- [3] Hinz W.: *Silikate*. sv. I. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1970.
- [4] Pauling L.: *Die Natur der chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [5] Day Clyde M. Jr.—Selbin J.: *Theoretical inorganic chemistry*. Reinhold Publishing Corporation, New York.
- [6] Pincus A. G.—Warren B. E.: J. Am. Cer. Soc. 23, 301 (1940).
- [7] Shannon R. D.—Previtt, C. T.: Acta crystallographica B 25, 925 (1969).
- [8] Krebs, H.: *Grundzüge der anorganischen Kristallchemie*. F. Enke Verlag, Stuttgart 1968.
- [9] Little E. Jr.—Jones, M.: J. Chem. Educ. 37, 231 (1960).
- [10] Young J. C.—Finn, A. N.: J. Res. Nat. Bur. Stand. 25, 759 (1940) RP 1352.