

УДК: 543

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук²¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
2, Дворянська вул., м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

АМФОТЕРНІСТЬ ОКСИДНИХ СПОЛУК ЯК КРИТЕРІЙ Й ОСНОВА СТВОРЕННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Розглянуто питання визначення амфотерності оксидів за їхнім положенням на шкалі електронегативностей. Виходячи з відомих у неорганічній хімії емпіричних даних, для амфотерних оксидів встановлено приблизні границі значень електронегативності від 1,6 до 2,2 eV^{1/2}/O²⁻. Детально проаналізовано можливість прояву амфотерних властивостей у оксидів складу MO, M₂O₃, MO₂, M₂O₅ та MO₃. Виявлено вплив форми бінарного оксиду (оксо-, орто-, мета- та ін.) на електронегативність й кислотно-основні властивості сполук. Встановлено можливість вирівнювання електронегативностей у складних оксидах з набуттям останніми амфотерності. Встановлено взаємозв'язок між електронегативністю оксидів, з одного боку, та їхніми температурами плавлення й кипіння – з другого, й виявлено екстремально високі значення останніх для амфотерних оксидів. Показано можливі шляхи керування експлуатаційними властивостями оксидів на підставі їхніх електронегативностей з метою створення нових плівкоутворюючих матеріалів

Ключові слова: оксиди, амфотерність, електронегативність, термічні параметри, плівкоутворюючі матеріали.

Плівкоутворюючими матеріалами, або матеріалами для інтерференційної оптики слугують багато оксидних сполук – як простих, так і складних оксидів [1]. Далеко не усі сполуки є придатними для виконання такої важливої для сучасних оптичних приладів функції, як просвітлення, захист, відбиття тощо; так, необхідно, щоб виготовлені з них покриття виявляли потрібне сполучення високих експлуатаційних і оптичних параметрів, таких, як висока механічна міцність, кліматична тривкість, прозорість, необхідний показник заломлення тощо. Відбір такого роду матеріалів, як правило, відбувається методом проб та похибок, а також за інтуїцією матеріалознавців та фахівців з оптики. Між тим, у своїх роботах [2, 3] ми висунули достатньо надійний з хімічної точки зору критерій відбору потрібних сполук, що базується на концепції кислотності-основності. Після ретельного аналізу було окреслено коло сполук, що відповідають вимогам, що ставляться до них як основи матеріалів. Справа у тому, що оксиди із занадто високою основністю є вельми нестійкими у навколишньому середовищі, як і оксиди із надмірною кислотністю. Отже, залишаються оксиди, що займають проміжне становище. Вони отримали назву «амфотерні» через здатність виявляти як кислотні, так і основні властивості, але у незначній мірі. Це відбувається через переважно ковалентний тип кристалічної структури із незначною домішкою йонної та молекулярної скла-

дових. Наразі кислотно-основні характеристики, як власне й поняття амфотерності твердих оксидів залишаються якісними категоріями і потребують подальшого розвитку.

ТЕОРЕТИЧНІ УЯВЛЕННЯ

Протягом тривалого часу у хімії, зокрема, неорганічній хімії явище амфотерності, тобто здатності сполуки до прояву як кислотних, так і основних властивостей розглядається з позицій концепції Бренстеда-Лаурі. В її основі лежить здатність сполук до передачі (віддачі-прийняття) протона H^+ , а саме: кислотність – це здатність до віддачі протона, а основність – це здатність до його прийняття. Отже, за цією концепцією амфотерною слід вважати сполуку (гідроксид), яка здатна, залежно від партнера, або віддавати, або приймати протон. Це такі добре відомі з неорганічної хімії сполуки, як $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ тощо. Амфотерну сполуку, наприклад, гідроксид Алюмінію можна уявити як таку, що перебуває у двох формах – основній ($Al(OH)_3$) та кислотній (H_3AlO_3), що дисоціюють й обмінюються протонами різним чином з типовою кислотою та лугом, відповідно. При розгляді оксидних сполук треба мати на увазі відсутність протонів у їхньому складі. За концепцією Лукса-Флуда [4], мірою прояву кислотно-основних властивостей оксиду є його здатність до передачі (прийняття або віддачі) аніона O^{2-} . В цьому разі кислотою вважають сполуку, що приймає зазначений йон, а основою – що його віддає. Амфотерні оксиди, зрозуміло, мають виявляти, залежно від сполуки – партнера, здатність як до першого, так і до другого процесу. Прикладами амфотерних оксидів є BeO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Cr_2O_3 тощо. Так, якщо взяти як приклад оксид Алюмінію, то з типовим кислотним оксидом, SO_3 він поводить себе як основа й реагує за схемою:



у той час як з основним оксидом, MgO він поводить себе як кислота й реагує іншим чином:



У роботі [2] нами розвинуто концепцію електронегативності (χ) оксидів та інших сполук як кількісної характеристики кислотності; її розраховано з величини ентальпії утворення складного оксиду з простих оксидів, віднесеної до одиничного йона O^{2-} , тобто вираженої у $eV^{1/2}/O^{2-}$. На жаль, визначення електронегативності більшості оксидів, не кажучи вже про сполуки інших класів, наразі є неможливим через брак термодинамічних даних. Проте навіть така обмежена кількість даних дозволила зробити певні узагальнення, а саме, розподілити їх на три класи: основні оксиди – від 0,3 до 1,6 $eV^{1/2}/O^{2-}$, кислотні – від 2,2 до 3,2 $eV^{1/2}/O^{2-}$ і амфотерні – від 1,6 до 2,2 $eV^{1/2}/O^{2-}$. До речі, до останньої групи оксидів потрапляє й вода, загально визнаний амфотерний оксид. Слід зазначити, що значення електронегативності H_2O залежить від того, якою є функція цієї сполуки – кислотною (1,77 $eV^{1/2}/O^{2-}$) або основою (2,04 $eV^{1/2}/O^{2-}$). Очевидно, така особливість є характерною для усіх амфотерних оксидів, оскільки приєднання й відрив йо-

на O^{2-} пов'язані з різними енергетичними зусиллями. Розглянемо детальніше особливості прояву амфотерності в оксидних сполук різного складу.

Оксиди типу MO . Найбільш відомими оксидами такого складу, що виявляють амфотерні властивості, є BeO та ZnO , значення електронегативності яких становлять, відповідно, 1,72 та 1,59 $eV^{1/2}/O^{2-}$ (основна функція). На жаль, відсутність термодинамічних даних для берилатів та цинкатів лужних або лужноземельних металів не дає змоги розрахувати аналогічні значення для кислотної функції. Зважаючи на значення електронегативності CuO (1,65 $eV^{1/2}/O^{2-}$), зазначена сполука також має виявляти ознаки амфотерності. Проте, основні властивості в усіх трьох зазначених сполуках мають переважати над кислотними.

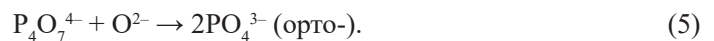
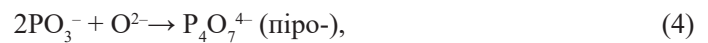
Оксиди типу M_2O_3 . Практично усі оксиди металів зазначеного складу, за винятком хіба оксидів рідкісноземельних елементів, можна віднести до безумовно амфотерних. До них відносяться Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , значення електронегативності яких лежать у межах 1,73-1,98 $eV^{1/2}/O^{2-}$ (основна функція) та 1,91-2,20 $eV^{1/2}/O^{2-}$ (кислотна функція). Як і для оксидів попередньої групи, значення електронегативності відносно кислотної функції визначено лише для кількох оксидів. Найбільшу різницю у значеннях електронегативності для різних функцій виявлено для Al_2O_3 та Cr_2O_3 – оксидів з приблизно однаковими основною та кислотною функціями. Цікавою особливістю перших трьох оксидів зі зазначеного вище ряду є немонотонна зміна електронегативності, або так звана «галієва аномалія». Особливе місце серед оксидів даного типу посідає оксид Бору, B_2O_3 , який чітко відноситься до кислотних сполук та який утворює значну кількість боратів металів, включно розглянутих вище. Проте, маючи не надто високу електронегативність (2,29 $eV^{1/2}/O^{2-}$), він здатен утворювати сполуки з типовими кислотними оксидами, наприклад, з P_2O_5 (BPO_4 , що є вельми міцною сполукою).

Оксиди типу MO_2 . Серед сполук цього ряду можна розглядати як амфотерні такі оксиди, як GeO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , значення електронегативності яких лежать у межах 1,96-2,16 $eV^{1/2}/O^{2-}$, для яких більш характерною є кислотна функція. До цієї групи можна також умовно віднести CeO_2 з переважно основними властивостями (значення електронегативності 1,60 $eV^{1/2}/O^{2-}$), проте, з типовими основними оксидами він утворює церати металів, виявляючи таким чином кислотну функцію. Цікаво, що він реагує з діоксидом Титану з утворенням складного оксиду $CeTiO_4$. Такий же склад має й діоксид Силіцію, проте він виявляє переважно кислотну функцію (електронегативність становить 2,27 $eV^{1/2}/O^{2-}$); у той же час він також реагує з P_2O_5 з утворенням низки сполук. Ще одним прикладом оксиду з амфотерними властивостями є UO_2 , значення електронегативностей основної та кислотної функцій якого дещо відрізняються одне від одного і становлять 1,84 та 1,95 $eV^{1/2}/O^{2-}$, відповідно.

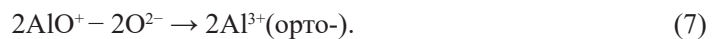
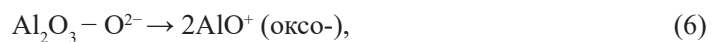
Оксиди типу M_2O_5 . Серед оксидів такого складу можна виокремити лише Nb_2O_5 та Ta_2O_5 , як такі, що можуть виявляти амфотерні властивості завдяки відносно низьким значенням електронегативності (біля 2,1 $eV^{1/2}/O^{2-}$). При взаємодії з P_2O_5 вони утворюють низку сполук, в яких роль катіонів відіграють складні частки типу ніобілу (NbO_2^+) або танталілу (TaO_2^+). Натомість ніобати і танталати металів утворюються значно легше через суттєво виразнішу кислотну функцію зазначених оксидів.

Сполуки типу MO₃, наприклад, MoO₃ та WO₃ поводяться як типові кислотні оксиди через високі значення електронегативності (біля 2,4 eV^{1/2}/O²⁻), хоча також можуть утворювати фосфати металів. Окремо слід відмітити оксид того ж складу, а саме, UO₃, у якого прояв основної функції зумовлений дуже високою міцністю частки уранілу (UO₂⁺).

До питання амфотерності тісно прилягає такий прояв кислотності – основності, як утворення мета-, орто- та піро-форм у випадку кислотних оксидів й орто- та оксо-форм у випадку основних оксидів при їх взаємодії одне з одним. Вельми характерним таке явище є для такого кислотного оксиду, як P₂O₅, утворення різних форм для якого можна розглядати як послідовне приєднання до його «молекул» іонів O²⁻ за схемою:



Очевидно, приєднання першого йона O²⁻ відбувається з найбільшим енергетичним ефектом, наступні ж приєднання відбуваються дещо слабше. Звідси випливає, що й електронегативність P₂O₅ також має знижуватися у цьому ж напрямі. Дійсно, розраховані з термохімічних даних величини електронегативності P₂O₅ становлять 2,93 та 2,82 eV^{1/2}/O²⁻, відповідно, для мета- й ортофосфатів. Завдяки цьому ефекту мета-форма V₂O₅ є кислотним оксидом (електронегативність дорівнює 2,48 eV^{1/2}/O²⁻), натомість орто-форма – амфотерним (2,12 eV^{1/2}/O²⁻). Прояв тієї чи іншої форми в кислотного оксиду, як й у випадку амфотерних оксидів, залежить від природи основного оксиду та кількісного співвідношення між ними. Проте, деякі кислотні оксиди здатні утворювати лише одну з форм, наприклад, N₂O₅ або Cl₂O₇ утворюють лише мета-форми. Аналогічним чином мають відбуватися зміни різних форм й у випадку прояву кислотної функції амфотерного оксиду: так, мета-форма (AlO₂⁻) для Al₂O₃ має бути енергетично вигіднішою, ніж орто-форма (AlO₃³⁻). Ілюстрацією цього факту є рівняння (2), наведене вище. Зворотною є ситуація у випадку основного оксиду або амфотерного оксиду, що проявляє основні властивості, наприклад, La₂O₃ або Al₂O₃, відповідно. В останньому випадку має відбуватися послідовний відрив йона O²⁻ за схемами:



Звісно, відрив першого йону O²⁻ вимагає менших енергетичних витрат, ніж наступних іонів, і тому оксо-формі має відповідати вища основність, а отже нижча електронегативність порівняно із орто-формою. Очевидно, сполучення мета-форми кислотного оксиду або амфотерного оксиду з кислотною функцією та оксо-форми основного оксиду або амфотерного оксиду з основною функцією є найбільш сприятливим з енергетичної точки зору; натомість сполучення орто-форм

обидвох оксидів (кислотного й основного типу або функції) є найменш вигідним для взаємодії з утворенням складного оксиду.

Питання амфотерності складних оксидів та їхньої здатності до кислотно-основної взаємодії досі не розглядалися. Між тим, більшість речовин у природі є складними (тернарними, тетрарними й т.ін.) оксидами, що свідчить про їхню вищу стабільність порівняно з простими та бінарними оксидами. Розглянемо декілька прикладів тернарних оксидів, або інакше, подвійних оксигенвмісних солей.

Складні сульфати $K_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_3$ ($K [M(SO_4)_2]$), $M - Al, Cr(III), Fe(III)$. Такі сполуки, що у своєму складі містять певну кількість молекул кристалізаційної води, зазвичай називають галунами (російською «квасцы»). Вони знаходять доволі широке використання у практиці; це пов'язано з тим, що вони є більш стійкими до гідролізу порівняно з $M_2(SO_4)_3$, і це робить їх зручнішим джерелом йонів M^{3+} . Складні сульфати такого типу легко утворюються з простих сульфатів прямо у водному розчині завдяки меншій розчинності порівняно з індивідуальними компонентами [5,6]. Реакція відбувається за схемою:



У науковій літературі майже відсутні термодинамічні дані стосовно такого роду реакцій. Виняток становить $K [Cr(SO_4)_2]$, для якого визначено ентальпію утворення за стандартних умов, що становить -42 кДж/моль. Це значення відповідає різниці електронегативностей реагентів у $0,66$ $eV^{1/2}/O^{2-}$. Розраховане за принципом адитивності значення електронегативності K_2SO_4 становить $1,72$ $eV^{1/2}/O^{2-}$, що свідчить про амфотерність сполуки. Розраховані з ентальпії утворення й за принципом адитивності значення електронегативності $Cr_2(SO_4)_3$ майже збігаються одне з одним ($2,38$ та $2,37$ $eV^{1/2}/O^{2-}$, відповідно) і вказують на кислотну природу сполуки. Натомість адитивне значення електронегативності тернарного оксиду ($2,05$ $eV^{1/2}/O^{2-}$) свідчить на користь амфотерної природи з певним переважанням кислотної функції. Для порівняння, розраховане за принципом адитивності значення електронегативності бінарного оксиду $MgCr_2O_4$ становить $1,78$ $eV^{1/2}/O^{2-}$, що також вказує на його амфотерний характер, щоправда з переважанням основної функції. Отже, заміна йона O^{2-} на йон SO_4^{2-} призводить до посилення кислотних властивостей складного оксиду. Зважаючи на однакові заряди йонів, основною причиною цього явища слід вважати зростання йонного радіусу SO_4^{2-} майже у 2 рази [4] порівняно з таким для O^{2-} .

Складний карбонат $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ($Ca [Mg(CO_3)_2]$). Тернарний оксид існує у природі у вигляді мінералу доломіту. За даними термодинамічних розрахунків реакції за схемою:



значення ентальпії утворення складного карбонату становить -22 кДж/моль, що відповідає різниці електронегативностей реагентів у $0,48$ $eV^{1/2}/O^{2-}$. Оскільки розраховане за принципом адитивності значення електронегативності $CaCO_3$ становить $1,75$ $eV^{1/2}/O^{2-}$ (амфотерний оксид), то звідси випливає значення електронегативності $MgCO_3$ у $2,23$ $eV^{1/2}/O^{2-}$, що відповідає слабко кислотному оксидові. Дещо

інше її значення отримано розрахунком за принципом адитивності – $1,95 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що свідчить на користь амфотерності карбонату Магнію. Зрозуміло, що й для тернарного оксиду розраховані значення електронегативності ($1,85\text{-}1,99 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) вказуватимуть на його амфотерну природу.

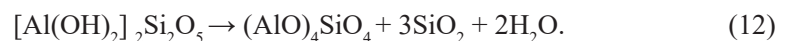
Складний силікат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ($K [Al(SiO_3)_2, Si_2O_5]$). Складний оксид має назву димета-,метасилікатоалюмінат Калію й у природі існує у вигляді мінералу під назвою ортоклаз; він є однією зі складових гірської породи - граніту. Процес утворення зазначеної вище сполуки можна представити схемою:



Електронегативність сполуки, розрахована за принципом адитивності, становить біля $1,79 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто оксид відноситься до амфотерних сполук за своїми кислотно-основними властивостями. На відкритому повітрі з ортоклазом відбувається дуже тривалий геохімічний процес його часткового розкладання, що носить назву вивітрювання, під дією CO_2 й пари води за схемою:

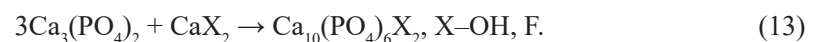


Отже, відбувається перетворення тернарного оксиду на три простіші: простий, бінарний та змішаний бінарний. Останній має назву диметасилікат дигідроксоалюмінію і в природі існує у вигляді мінералу каолініту; він становить основну частину дуже поширеної гірської породи, що має назву глина. Через видалення оксиду Калію з ортоклазу, глина набуває слабко кислотних властивостей, а завдяки дрібнодисперсному стану вона виявляє здатність до обмінної адсорбції йонів металів. При термообробці (прожарюванні) каолініту відбувається його розкладання за схемою:



Утворюваний при цьому бінарний оксид – ортосилікат оксоалюмінію вже є амфотерним оксидом через видалення води і діоксиду Силіцію; їх спек (композит) має назву кераміка і дуже широко застосовується у техніці та побуті.

Апатити $M_{10}(PO_4)_6X_2$, $M - Ca, Sr, Ba$; $X - OH, F, Cl$ Це окрема група складнооксидних, точніше змішаноаніонних сполук. Апатити складають мінеральну основу кістяка тварин, а також багатьох природних мінералів та гірських порід. Є цінною сировиною для одержання сполук фосфору і фтору. Розглянемо як приклад найпоширеніші з них – кальцієвий гідроксоapatит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ та кальцієвий фтороapatит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Їх утворення за кислотно-основним механізмом описується схемою:



Слід з'ясувати, яку роль – кислотну чи основну – відіграє кожен з компонентів, а звідси записати реальну формулу сполуки. Розраховане за принципом ади-

тивності значення $\chi(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,97 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, у той же час значення $\text{Ca}(\text{OH})_2 \approx \text{CaF}_2 \approx 1,56 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Таким чином, останні зі сполук відіграють роль основ, у той час як $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – складного кислотного оксиду. У даному випадку при взаємодії $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CaF}_2)$ добуває внутрішню сферу. Зі структурних даних відомо, що у внутрішній сфері апатиту задіяно 6 атомів Ca^{2+} , у той час як решта 4 атоми Ca^{2+} є зовнішньосферними [7]. Таким чином, схема реакції має вигляд:



Виходячи з цього, можна оцінити усереднене значення χ (апатиту), що становить $\sim 1,85 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто апатит є амфотерною сполукою зі слабо вираженою основною функцією.

ЗАСТОСУВАННЯ ОКСИДІВ ЯК ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

При нанесенні покриттів шляхом термічного випаровування матеріалів у вакуумі (резистивний або електронно-променевий варіанти) важливого значення набувають термічні характеристики вихідних сполук, у тому числі й оксидів: температури плавлення, кипіння (сублімації), а також т.зв. умовні температури [1], за яких тиск насиченої пари випаровуваної речовини становить 1 Па. У табл. 1 наведено значення термічних характеристик у порівнянні з електронегативностями деяких простих оксидів, перспективних для створення на їхній основі плівкоутворюючих матеріалів. Температури кипіння та умовні температури змінюються симбатно ентальпіям випаровування, що, у свою чергу, відображують міцність кристалічних решіток відповідних сполук, а значить, і тривкість одержаних з них покриттів. У той же час має місце своєрідна екстремальна залежність термічних характеристик від електронегативності оксидів. Так, при зменшенні її значень від 1,72 до 0,84 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ симбатно знижуються термічні характеристики оксидів металів складу MO, тобто від амфотерного оксиду BeO до типового основного оксиду BaO.

Натомість у ряді оксидів BaO – La₂O₃ – HfO₂ – Ta₂O₅ – WO₃ зі значеннями електронегативності, відповідно, 0,84; 1,32; 1,98; 2,09 та 2,38 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ спостерігається максимум температур кипіння саме для амфотерного діоксиду Гафнію. Цей феномен можна пояснити тим, що амфотерні оксиди володіють найбільш міцними кристалічними решітками ковалентної структури. Зростання йонного внеску (BaO) або молекулярної складової структури (WO₃), відповідно, основних або кислотних оксидах знижує її міцність. Отже, виходить, що амфотерні оксиди з найміцнішими кристалічними решітками є найкращими кандидатами при виборі основи матеріалів для тонкоплівкових покриттів. Оскільки коло індивідуальних оксидів, що мають амфотерну природу, є вельми обмеженим, при створенні нових матеріалів та оптимізації їхнього складу можна скористатися концепцією електронегативності у поєднанні з іншими загально прийнятими принципами. За певних умов стає можливим використання бінарних оксидів як плівкоутворюючих матеріалів. Наступні вимоги є необхідними до виконання: а) близькість значень умовних температур вихідних простих оксидів; б) наявність достатньої різниці елек-

тронегаивностей простих оксидів для утворення ними сполук, тобто складних оксидів; в) усереднене за принципом адитивності значення електронегативності має укладатися у межі, встановлені вище для амфотерних оксидів; г) стабільність складу вихідних простих оксидів, а отже, сталість валентного стану елементів, що їх складають. З наведених у табл. 1 даних одразу випадають в око наступні можливі комбінації простих оксидів як основи створення нових матеріалів: Ln_2O_3 (Ln – Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) - SiO_2 , - TiO_2 , - Ta_2O_5 . Дійсно, умовні температури оксидів з лівого та правого боків систем не відрізняються більш, ніж на 100 К; різниця електронегативностей становить 0,5-0,9 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що є цілком достатнім для утворення достатньо міцних бінарних оксидів (силікатів, титанатів та танталатів лантанідів), що підтверджується наявними діаграмами стану відповідних систем [8,9] ; розраховані усереднені значення електронегативності для бінарних оксидів лежать у межах 1,68-1,91 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що відповідає критерію амфотерності; і, наре-

Таблиця 1

Кореляція між електронегативністю й термічними параметрами
випаровування оксидів

Table 1

Correlation between electronegativity and thermal parameters
of evaporation of oxides

M_xO_y	$\chi, \text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	$T_{\text{кнп.}}, \text{K}$	$T_{\text{ум.}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{вип.}, 298^\circ}^\circ, \text{кДж/моль}$
BeO	1,72	2853	4533	2549	740
MgO	1,42	3098	3873	—	605
CaO	1,07	2903	3123	2328	592
SrO	0,90	2923	<3273	—	562
BaO	0,84	2293	<2273	1825	416
B_2O_3	2,35	723	~2273	1459	421
Al_2O_3	1,76	2323	>3273	2327	—
Ga_2O_3	1,98	1998	—	—	573
In_2O_3	1,71	2183	3573	—	—
La_2O_3	1,32	2553	4473	2148	
Lu_2O_3	1,54	2723	4253	2303	
SiO_2	2,27	1953	3223	2273	591
TiO_2	2,05	2143	3273	2273	604
ZrO_2	2,16	2973	4573	2883	806
HfO_2	~2,10	3053	5673	2573	—
Ta_2O_5	~2,2	2143	—	2273	—
WO_3	2,38	1746	1943	933	—

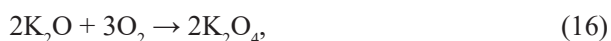
шти, до переліку оксидів не варто включати оксиди Церію, Празеодиму, Європію, Тербію та Ітербію, що не відповідають критерію стабільності. Наразі синтезовано й випробувано як плівкоутворюючі матеріали дититанати лантанідів ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Одержані з $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ тонкоплівкові покриття виявили високі значення оптичних і експлуатаційних параметрів [10].

Другу, дещо менш переконливу групу складають системи $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $-\text{WO}_3$. Незважаючи на досить велику різницю умовних температур оксидів у зазначених парах, вони мають непогану перспективу через значну різницю у електронегативностях (понад $1,5 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$). Це має зумовлювати надзвичайно високу термічну міцність утворюваних складних оксидних сполук (боратів й вольфраматів Барію) й через це – можливість їх конгруентного випаровування й конденсації на підкладці. Що стосується критерію амфотерності, усереднені значення $\bar{\chi}$ становлять величини понад $1,6 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто вписуються у відповідні вимоги. До того ж Бор у оксидних сполуках виявляє стабільний валентний стан В(III), а достатньо стабільний валентний стан W(VI) додатково стабілізується у складній оксидній сполуці.

Важливою характеристикою плівкоутворюючих матеріалів є їхня стійкість до впливу з боку оточуючого середовища на них та вироблені з них покриття (т.зв. кліматична стійкість). Серед компонентів повітря, що можуть вплинути на кліматичну стійкість, слід зазначити кисень, водяну пару та вуглекислий газ. Хоча азот і становить біля 80% усього повітря, його хімічним впливом, як і впливом аргону, Ar можна знехтувати через їхню інертність за звичайних умов. Дуже часто має місце спільна дія компонентів повітря, наприклад, O_2 та H_2O або H_2O та CO_2 .

Розглянемо побіжно, як змінюється кліматична стійкість оксидних сполук різного типу.

1. Основні оксиди ($\chi \leq 1,6$). Це, у першу чергу оксиди лужних ($\text{Li}_2\text{O} \div \text{Cs}_2\text{O}$) ($\text{MgO} \div \text{BaO}$) металів, а також оксиди 3d-металів у ступені окиснення (+2) – від MnO до NiO , а також PbO . Усі вони більш – менш активно реагують з газуватими компонентами повітря, зазначеними вище. Найбільш активні оксиди лужних та лужноземельних металів утворюють пероксиди різного складу:



Оксиди менш активних металів утворюють, як правило, гідроксокарбонати:



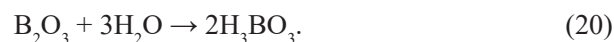
Аналогічним чином реагують ZnO та PbO . Оксиди d-металів окиснюються до сполук металів у вищих ступенях окиснення:



Таким чином, у ряді основних оксидів спостерігається певна (зворотна) кореляція між значенням електронегативності та здатністю до взаємодії з повітрям.

2. Кислотні оксиди (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 тощо) через вищий ступінь окиснення нездатні до взаємодії з киснем повітря, а через кислотний харак-

тер – і з CO_2 . Проте, з водяною парою, що міститься у повітрі, деякі з них (B_2O_3 , GeO_2 , WO_3) реагують з утворенням гідратів різного складу, наприклад:



Якщо розглядати кислотні оксиди у цілому, то вимальовується така закономірність: чим більшою є електронегативність, тим сильнішою є їх гідратація, тобто нижчою є їхня кліматична стійкість.

3. Амфотерні оксиди, що займають проміжне становище за величиною електронегативності, взагалі відзначаються незначною здатністю до взаємодії з компонентами повітря різної природи. Таким чином, їх можна найуспішнішим чином застосувати як плівкоутворюючі матеріали зі значною кліматичною стійкістю. Це, мабуть стосується не тільки індивідуальних оксидів металу, але й складних оксидів, усереднене значення електронегативності яких відповідає критерію амфотерності.

ВИСНОВКИ

1. Визначено кількісну характеристику поняття амфотерності оксидів через величину ефективної електронегативності у межах значень $1,6-2,2 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Показано, що у найбільшій мірі цьому критерію відповідають сполуки типу M_2O_3 (M – Al, Ga, In, Cr, Mn, Fe), у решті ж амфотерних оксидів переважають основні (MO (M – Be, Zn, Cu)) або кислотні (MO_2 (M – Sn, Ti, Zr, Hf), M_2O_5 (M – Nb, Ta), MO_3 (M – U, W)) властивості. Прояв кислотних та основних функцій залежить також від форм існування складних оксидів (оксо-, орто-, мета-, тощо).

2. Вибір оптимального складу бінарного або складного оксиду для застосування в якості плівкоутворюючого матеріалу визначається ступенем вираженості його амфотерності. При відхиленні від оптимального значення електронегативності оксиду у бік зростання основних або кислотних властивостей спостерігається послаблення його структури, що проявляється у зниженні температур плавлення й кипіння. Можливим є сполучення слабкоосновного й слабкокислотного оксидів у складному оксиді з вирівнюванням електронегативностей вихідних компонентів до оптимальних значень. Отже, значення електронегативностей оксидів може слугувати за надійний критерій у спрямованому пошуку матеріалів з високими експлуатаційними параметрами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И., Зубаков Г., Качкин С.С., Кузнецов С.М., Лисицын Ю.В., Окатов М.А., Петровский Г.Т., Придатко Г.Д., Сергеев Л.В., Смирнов В.И., Суйковская Н.В., Торбин И.Д., Чунин Б.А. Справочник технолога-оптика / Под общ. ред. Кузнецова С.М. и Окатова М.А. Л.: Машиностроение, 1983. – 414 с.
2. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений : монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
3. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П. Особенности кислотно-основных свойств кислородных соединений кремния и германия // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4(64). – С. 45-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115922](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115922)
4. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия, 1987. – 696 с.

5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Ред. Р.А. Лидин. М.: Химия, 1987.– 320 с.
6. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983.– 392 с.
7. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Перевод с английского. Под ред. акад. НАН Украины А.П.Шпака и В.Л. Карбовского. – Киев: Наукова думка, 1998. – 297 с.
8. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: [справочник]. Вып.5. Двойные системы. Ч. 1 / Отв. ред. Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1985.–284 с.
9. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: [справочник]. Вып.5. Двойные системы. Ч. 2 / Отв. ред. Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1986.–359 с.
10. Zinchenko V.F., Maksimenko V.I., Sobol' V.P., Sadkovska L.V., TimukhinYe.V. Application of $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in Technology of Mirrors for He-Ne Laser // 5th Int. Conf. On Advanced Optoelectronic and Lasers "CAOL'2010": Proceedings. – Sevastopol, 2010. – P. 233-235.

Стаття надійшла до редакції 12.06.2020

В. Ф. Зинченко¹, В. В. Менчук²

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 8б, Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2, Дворянская ул., г. Одесса, 65026, Украина, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

АМФОТЕРНОСТЬ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК КРИТЕРИЙ И ОСНОВА СОЗДАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрен вопрос количественного определения амфотерности оксидов по значениям их электроотрицательности. Установлены приблизительные границы электроотрицательности амфотерных оксидов от 1,6 до 2,2 эВ^{1/2}/O² по концепции кислотности-основности Льюиса-Флуда. Проанализирована возможность проявления амфотерных свойств с различным соотношением кислотной и основной функций в оксидах состава MO, M₂O₃, MO₂, M₂O₅ та MO₃, причем наиболее сбалансированным это соотношение проявляют оксиды состава M₂O₅. Определены предельные значения электроотрицательности для кислотной и основной функции, которые различаются на 0,3-0,4 эВ^{1/2}/O². Объяснено влияние формы бинарного оксида (оксо-, орто-, мета- и др.) на значение электроотрицательности простых оксидов, которую они проявляют при кислотно-основной взаимодействии. Показано влияние кислотно-основного взаимодействия на электроотрицательность оксидов при образовании тернарных оксидов (сложных сульфатов, силикатов и фосфатов) металлов с их выравниванием и вступлением амфотерных свойств. Установлена взаимосвязь между электроотрицательностью простых оксидов и их термическими характеристиками (температура плавления и кипения), характеризующие прочность кристаллических решеток. Показано, что амфотерные оксиды, имеющие преимущественно ковалентную кристаллическую структуру, обладают высокими значениями термических параметров по сравнению с оксидами преимущественно ионной или молекулярной природы, то есть основными или кислотными оксидами. С другой стороны, имея наиболее стабильную кристаллическую структуру, в меньшей степени проявляют способность к химическому взаимодействию с компонентами окружающей среды, то есть имеют более высокую климатическую устойчивость по сравнению с кислотными или основными оксидами. Это указывает на возможные пути выбора простых оксидов как основы пленкообразующих материалов, а также создания бинарных и тернарных оксидов с приобретением амфотерных свойств.

Ключевые слова: оксиды, амфотерность, электроотрицательность, термические параметры, пленкообразующие материалы.

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk²

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86,LustdorfskayaDoroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²I.I.Mechnikov Odessa national university, 2,Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

AMPHOTERICITY OF OXIDE COMPOUNDS AS A CRITERION AND THE BASIS FOR THE CREATION OF FILM-FORMING MATERIALS

The question of the quantitative determination of the amphotericity of oxides by the values of their electronegativity is considered. The approximate boundaries of the electronegativity of amphoteric oxides from 1.6 to 2.2 eB^{1/2}/O²- are established according to the concept of acidity-basicity of Lux-Flood. The possibility of the manifestation of amphoteric properties with a different ratio of acid and basic functions for oxides of the composition MO, M₂O₃, MO₂, M₂O₃ and MO₃ is analyzed, and the oxides of the composition M₂O₃, exhibit the most balanced ratio. The limit values of electronegativity for acid and basic functions are established, which differ by 0.3-0.4 eB^{1/2}/O²-. The influence of the binary oxide form (oxo-, ortho-, meta-, etc.) on the value of the electronegativity of simple oxides, which they manifest during acid-base interaction, is explained. The influence of the acid-base interaction on the electronegativity of binary oxides at the formation of ternary oxides (complex sulfates, silicates and phosphates) of metals with their equalization and the acquisition of amphoteric properties is shown. The relationship between the electronegativity of simple oxides and their thermal characteristics (melting and boiling points) characterizing the strength of crystal lattices is established. It has been shown that amphoteric oxides having a predominantly covalent crystalline structure have higher thermal parameters than oxides of a predominantly ionic or molecular nature, i.e., basic or acidic oxides. On the other hand, having the most stable crystalline structure, they are less able to chemically interact with environmental components, that is, they have higher climatic stability compared to acidic or basic oxides. This indicates the possible ways of choosing simple oxides as the basis of film-forming materials, as well as creating binary and ternary oxides with the acquisition of amphoteric properties.

Keywords: oxides, amphotericity, electronegativity, thermal parameters, film-forming materials.

REFERENCES

1. Bubis I.YA., Veydenbakh V.A., Dukhopel I.I., Zubakov V.G., Kachkin S.S., Kuznetsov S.M., Lisitsyn Iu.V., Okatov M.A., Petrovskiy G.T., Pridatko G.D., Sergeev L.V., Smirnov V.I., Suykovskaya N.V., Torbin I.D., Chunin B.A. *Spravochnik tekhnologa-optika*. Pod obshch. red. Kuznetsova S.M. i Okatova M.A. [Directory for optics technologist] Ed. Kuznetsov S.M. and Okatov M.A. Leningrad: Mashinostroyeniye, 1983, 414 p. (in Russian).
2. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislотно-osnovnyie svoystva neorganicheskikh soiedineniy : monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I.Mechnikov Odessa national university, 2016, 144 p. (in Russian).
3. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P. *Osobennosti kislотно-osnovnykh svoystv kislородnykh soiedineniy kremniia i germaniia* [Peculiarities of acid-basic properties of Silicon and Germanium oxy-compounds] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2017, vol. 22, no 4, pp. 45-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115922](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115922) (in Russian).
4. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row, 1983, 889 p.
5. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnic po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiya, 1987, 320 p. (in Russian).

6. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V., Chechev V.P. *Svoystva neorganicheskikh soedineniy. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Directory] . Leningrad, Khimiya, 1983, 392 p. (in Russian).
7. Kanazawa T. (Ed.) *Inorganic phosphate materials (materials science monograph. Book 52)*. Amsterdam, Elsevier Publ. BV, 1989, 288 p.
8. *Diagrammy sostoianiia sistem tugoplavkikh oksidov: spravochnik. Vyp.5 Dvoynnye sistemy. Ch.1* [Diagrams of the state of the systems of refractory oxides: a directory. Iss.5. Binary systems. Part 1] Ed. F.Ia. Galakhov. Leningrad, Nauka, 1985, 284 p. (in Russian).
9. *Diagrammy sostoianiia sistem tugoplavkikh oksidov: spravochnik Vyp.5 Dvoynnye sistemy. Ch.2* [Diagrams of the state of the systems of refractory oxides: a directory. Iss.5. Binary systems. Part 2] Ed. F.Ia.Galakhov. Leningrad, Nauka, 1986, 359 p. (in Russian).
10. Zinchenko V.F., Maksimenko V.I., Sobol' V.P., Sadkovska L.V., Timukhin Ye.V. *Application of Sm₂Ti₂O₇ in Technology of Mirrors for He-Ne Laser*. 5th Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers "CAOL'2010": Proceedings. Sevastopol, 2010. pp. 233-235.