

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.32+546.47+666.112.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $K_2O-ZnO-SiO_2$ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

В. В. ВАРГИН, С. Г. ДЖАВУКЦЯН, В. Э. МИШЕЛЬ,
 А. М. ШЕВЯКОВ и Ю. П. ТАРЛАКОВ

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 20 I 1969

На основании изучения ИК спектров стекол системы $K_2O-ZnO-SiO_2$ установлено наличие ионов цинка в структуре стекла в двух координационных состояниях. Смещение полосы 450 см^{-1} в область коротких волн объясняется переходом ионов цинка в стекле в четверную координацию. Заметное смещение основной полосы поглощения 1100 см^{-1} в область длинных волн при малом содержании щелочных оксидов указывает на то, что в этих стеклах цинк преимущественно находится в высокой координации. Увеличение содержания щелочных оксидов в стекле способствует переходу ионов цинка из высокой координации в низкую. Незначительное смещение полосы 1100 см^{-1} в область низких частот у стекол с большим содержанием K_2O , а также смещение в область высоких частот полосы 450 см^{-1} у стекол с малым содержанием K_2O свидетельствуют о наличии ионов цинка в четверной и шестерной координации.

Рис. 3, библиографические ссылки 8.

Для соединений цинка характерны как тетраэдрическая координация, так и октаэдрическая [1].

В кислородных соединениях $Zn(OH)_2$, $Zn(BO_2)_2$ и $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ атомы кислорода окружают цинк по тетраэдру, а в $Zn(OH)AsO_4$, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$, $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$ — по октаэдру [2, 3].

В кристаллических силикатах цинк преимущественно находится в четверной координации (гелиморфит $ZnSi_2O_7(OH) \cdot H_2O$, гардисонит $Ca_2ZnSi_2O_7$ и виллемит Zn_2SiO_4).

Координационное состояние цинка в силикатных стеклах изучено недостаточно [4—7]. Ионы Zn^{2+} в силикатных стеклах могут находиться в четверной и шестерной координациях [6—7]. Преимущество той или иной координации определяется количеством щелочных оксидов [4, 7].

Изучение структуры стекол системы $K_2O-ZnO-SiO_2$ нами проводилось в широком интервале изменения составов с тем, чтобы полнее охватить возможные структурные состояния катиона Zn^{2+} . Содержание отдельных компонентов варьировалось в следующих пределах (мол. %): SiO_2 — 45—85; K_2O — 10—35; ZnO — 5—40. Изменение

составов стекла проводилось через 5 мол. % K_2O и ZnO . Стекла варилась из материалов „х. ч.“ или „ч. д. а.“. Контроль составов осуществлялся химическим анализом. Образцы готовились запрессовкой стекол в бромистый калий. Съёмка спектров производилась на инфракрасном спектрометре UR-20 в области $400-1500\text{ см}^{-1}$ (рис. 1—3):

а) при постоянном содержании K_2O (10, 20, 35%) и замене SiO_2 на ZnO ;

б) при постоянном содержании ZnO (5, 15, 25%) и замене SiO_2 на K_2O .

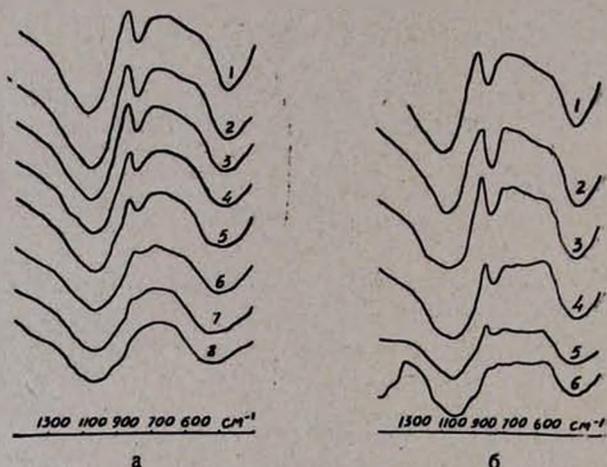


Рис. 1. а—ИК спектры стекол при постоянном содержании 10% K_2O и замене SiO_2 на ZnO : 1— ZnO 5%; 2— ZnO 10%; 3— ZnO 15%; 4— ZnO 20%; 5— ZnO 30%; 6— ZnO 35%; 7— ZnO 40%. б— ИК спектры стекол при постоянном содержании 5% ZnO и замене SiO_2 на K_2O : 1— K_2O 10%; 2— K_2O 15%; 3— K_2O 20%; 4— K_2O 25%; 5— K_2O 30%; 6— K_2O 35%.

Изучение инфракрасных спектров силикатных стекол позволяет определить структурную роль ионов, входящих в состав стекол. Для спектров кварцевого стекла в области $400-1500\text{ см}^{-1}$ характерны три полосы поглощения 1100, 800, 470 см^{-1} [8]. Полоса 1100 см^{-1} соответствует валентным антисимметричным колебаниям атомов кислорода и кремния в силикатных структурах. Полоса 800 см^{-1} присуща трехмерному силикатному каркасу. В области $400-700\text{ см}^{-1}$ лежат симметричные валентные и деформационные колебания тетраэдров $[SiO_4]$. За основу расшифровки ИК спектров силикатных стекол принимаются качественные изменения их в зависимости от состава: исчезновение старых полос и возникновение новых, смещение в ту или иную область спектров и изменение их интенсивности.

При сравнении спектров стекол с варьирующимся содержанием ZnO (5—40%) и постоянным K_2O (10%) (рис. 1а) с увеличением содержания ZnO обнаруживается смещение основной полосы поглощения 1100 см^{-1} к низким частотам с постепенным ее расширением. Полоса 800 см^{-1} уменьшается в интенсивности и смещается в об-

ласть низких частот, а затем полностью исчезает, а полоса 450 см^{-1} смещается в область высоких частот и расширяется.

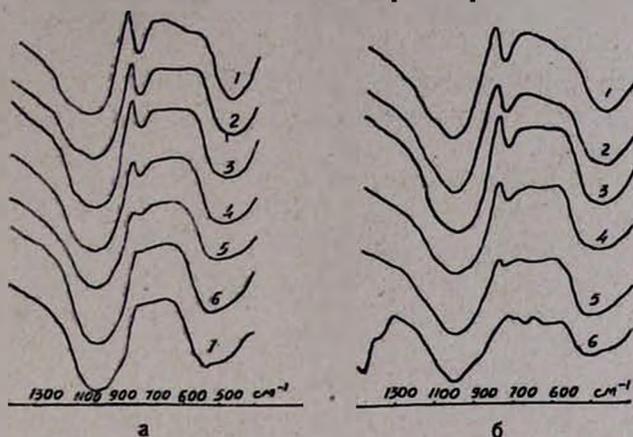


Рис. 2. а — ИК спектры стекол при постоянном содержании 10% K_2O и замене SiO_2 на ZnO : 1 — ZnO 5% ; 2 — ZnO 10% ; 3 — ZnO 15% ; 4 — ZnO 20% ; 5 — ZnO 25% ; 6 — ZnO 30% ; 7 — ZnO 35% .

б — ИК спектры стекол при постоянном содержании 15% ZnO и замене SiO_2 на K_2O : 1 — K_2O 10% ; 2 — K_2O 15% ; 3 — K_2O 20% ; 4 — K_2O 25% ; 5 — K_2O 30% ; 6 — K_2O 35% .

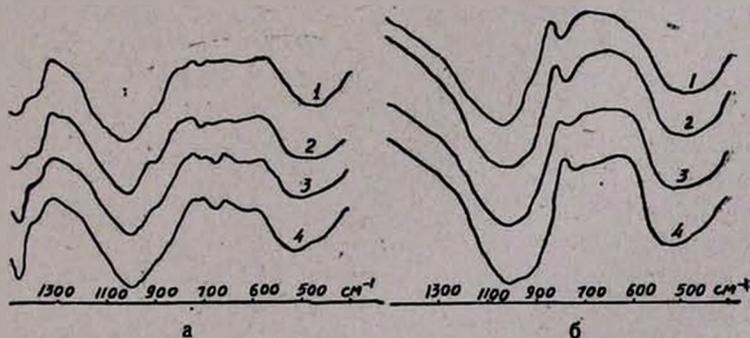


Рис. 3. а — ИК спектры стекол при постоянном содержании 35% K_2O и замене SiO_2 на ZnO : 1 — ZnO 5% ; 2 — ZnO 10% ; 3 — ZnO 15% ; 4 — ZnO 20% .

б — ИК спектры стекол при постоянном содержании 25% ZnO и замене SiO_2 на K_2O : 1 — K_2O 10% ; 2 — K_2O 15% ; 3 — K_2O 20% ; 4 — K_2O 25% ; 5 — K_2O 30% .

На спектрах стекол с 20% K_2O и изменяющимся содержанием ZnO от 5 до 35% (рис. 2а) наблюдается меньшее смещение основной полосы в область низких частот по сравнению со смещением ее в спектрах предыдущих составов. Интенсивность полосы 800 см^{-1} также уменьшается и полоса смещается в область низких частот, а затем исчезает. Полоса 450 см^{-1} смещается в область высоких частот значительно, чем на предыдущих спектрах (рис. 1а).

При рассмотрении спектров стекол с 35% K_2O и замене SiO_2 на ZnO от 5 до 20% (рис. 3а) отмечается весьма малое смещение основной полосы 1100 см^{-1} в область низких частот. Полоса 800 см^{-1} , имеющая малую интенсивность, проявляется только на спектре 1 (рис. 3). Полоса 450 см^{-1} смещается в длинноволновую область значительно сильнее, чем на спектрах стекол с меньшим содержанием K_2O (рис. 1а и 2а).

Резкое смещение полосы 1100 см^{-1} в область низких частот наблюдается в спектрах стекол с 5% ZnO и изменяющимся от 10 до 35% K_2O (рис. 1б); полоса 800 см^{-1} уменьшается в интенсивности и смещается в область низких частот; полоса 450 см^{-1} незначительно смещается в область высоких частот. На спектрах стекол 15% ZnO и замене SiO_2 на K_2O от 10 до 35% (рис. 2б) отмечается меньшее смещение полосы 1100 см^{-1} в область низких частот; полоса 800 см^{-1} уменьшается в интенсивности и смещается в область низких частот; полоса 450 см^{-1} смещается в область высоких частот больше, чем на спектрах стекол, изображенных на рис. 1б.

При сопоставлении спектров стекол (рис. 1б и 2б) со спектрами стекол с 25% ZnO и замене SiO_2 на K_2O от 10 до 25% (рис. 3б) наблюдается значительно меньшее смещение полосы 1100 см^{-1} в область низких частот; полоса 800 см^{-1} уменьшается в интенсивности и смещается в область низких частот; полоса 450 см^{-1} смещается еще более резко. Спектры стекол с постоянным содержанием K_2O (15, 25, 30%) и изменяющимся количеством ZnO (4–40), а также спектры стекол с постоянным содержанием ZnO (10, 20, 30%) и замене SiO_2 на K_2O от 5 до 35% занимают промежуточное положение. При сопоставлении спектров (рис. 1а и 3а) выявляется большое смещение основной полосы в спектрах (рис. 1а) и мало заметное смещение в спектрах (рис. 3а). Такое явление объясняется тем, что в стеклах с меньшим содержанием K_2O (рис. 1а) ионы цинка преимущественно выполняют модифицирующую функцию. В стеклах с большим содержанием K_2O (рис. 3а) цинк замещает кремний в структурной решетке. При сравнении спектров (рис. 1а) со спектрами стекол (рис. 1б) наблюдается меньшее смещение основной полосы на рис. 1а, чем ее смещение на рис. 1б, которое свидетельствует о наличии ионов цинка в двух координационных состояниях. Это заключение подтверждается изменением положения полосы 450 см^{-1} . Как было отмечено выше, она практически не смещается на спектрах (рис. 1б), но сильно смещается на спектрах (рис. 3а). В связи с этим следует отметить, что модифицирующие окислы не смещают полосу 450 см^{-1} , а стеклообразующие сильно смещают ее. Смещение этой полосы можно приписать образованию сильных связей $Si-O-Zn$. Наблюдаемое небольшое смещение полосы 450 см^{-1} в спектрах стекол с малым содержанием K_2O (рис. 1а) указывает на наличие в них цинка в обеих координациях. На основании вышесказанного можно предполагать, что с увеличением содержания щелочных окислов в стеклах ионы цинка пере-

ходят из большей координации в меньшую. Интенсивность полосы 800 см^{-1} уменьшается быстрее при замене SiO_2 на ZnO , чем при замене на K_2O в эквимолекулярных количествах. В этом проявляется большая деполимеризующая роль цинка, связанная с его двухвалентностью.

Визуальные наблюдения за изменением цвета изученных стекол при введении в их состав цветного индикатора (0,05% NiO) полностью согласуются с результатами работы [6].

$K_2O-ZnO-SiO_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐԱՍԿՈՊԻԱՑԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Վ. Վ. ՎԱՐԳԻՆ, Ս. Գ. ԶԱՎՈՒԿՑՅԱՆ, Վ. Է. ՄԻՇԵԼ,
Ա. Մ. ՇԵՎՅԱԿՈՎ և ՅՈՒ. Պ. ԹԱՐԼԱԿՈՎ

Ա մ փ ն փ ու լ մ

Ուսումնասիրված են $K_2O-ZnO-SiO_2$ սիստեմի ապակիները իկ սպեկտրասկոպիայի մեթոդով: Ցույց է տրված, որ ցինկի իոնը հանդես է գալիս չորս և ավելի բարձր կոորդինացիոն թվերով (6): Ցինկի կոորդինացիոն թիվը զգալիորեն կախված է ուսումնասիրվող ապակիներում կալիումի օքսիդի պարունակությունից: Վերջինի ավելացումը նպաստում է ցինկի՝ ավելի ցածր կոորդինացիոն թվի անցմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Порай-Кошиц, Э. А. Гулинская, Кристаллохимия, АН СССР, 1966, стр. 24.
2. H. G. Schering, Z. anorg. allgem. Chem., 330, 170 (1963).
3. P. Smith, Garcio-Blanco, Acta Crystallogr., 1936, № 13, 16.
4. N. J. Kreidl, W. A. Weyl, Glass. Ind., 23, 9 (1942);
5. J. G. Stanworth, J. Soc. Glass. Techn., 32, 146, 154 (1948).
6. В. В. Варгин, Т. И. Вейнберг, Стеклообразное состояние, АН СССР, 1959, стр. 372.
7. В. В. Варгин, С. А. Степанов, Стеклообразное состояние, том III, вып. 4, 1969, стр. 39.
8. F. Matossi, U. Bluschke, Z. Phys., 106, 295 (1938).