ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXVII, № 11, 1974

УДК 535.33+546.16+546.185+666.112.9

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ P_2O_5—LaF_3—RF_2 МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. МАРГАРЯН, Г. П. НИКОЛИНА и Д. С. АРУТЮНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 28 IX 1973

Показано, что общим для всех спектров является наличие поглощений анионов типа метафосфата. В области 760—730 $см^{-1}$ обнаружены мотивы монофторфосфатного аниона $[PO_3F]^{2-}$.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 11.

В последние годы широко исследуются фторбериллатные и фторфосфатные стекла с целью получения новых оптических сред. Авторы [1—5] изучали фторфосфатные стекла на основе $Al(PO_3)_3$, $BaPO_3F$, $NaPO_3$ и других фосфатов. Однако в литературе не встречаются фторфосфатные стекла на основе P_2O_5 и LaF_3.

Для исследования выбраны системы P_2O_5—LaF_3—BaF_2 и P_2O_5—LaF_3—MgF_2, в которых были определены границы кристаллизующихся составов [6,7]. Стекла синтезированы при 1250—1300° в атмосфере сухого аргона в стеклоуглеродных тиглях марки СУ-2000. P_2O_5 вводили в стекло через соль однозамещенного фосфорнокислого аммония марки «ч. д. а», BaF_2—«ч.», LaF_3—«х. ч.», MgF_2—«х. ч.». ИК спектры поглощения записаны на приборе ИКС- 14А с образцов, осажденных из спиртовой суспензии на пластинки KBr, и образцов порошков, распределенных в вазелиновом масле.

Для выяснения новообразованных мотивов в выбранных составах исследуются ИК спектры шихты, нагретые от 700 до 1200°.

Результаты ИК исследования представлены на рис. 1 и 2. В табл. 1 и 2 приводятся температура, составы, номера спектров и волновые числа.

Записанные спектры можно разделить на несколько групп, к каждой из которых отнесены позиции составов, имеющих идентичные спектры поглощения. Общим для всех спектров является наличие поглощений анионов типа щелочных метафосфатов [8—10]. Об этом свидетельствуют спектры поглощения в области 1325—1250 $см^{-1}$, отвечающие связи P=O.

Компоненты спектров P_2O_5 [7] сохраняются во всех образцах, особенно в области 1350—900 $см^{-1}$.

Образцы, полученные при высоких температурах (1200°), имеют сглаженные формы спектров (рис. 1, кр. 4, 5, 6, 7, 10; рис. 2, кр. 2, 4, 6).

При нагревании (700°) в составах 1, 2, 3, 8 (табл. 1, рис. 1) и 3 (табл. 2, рис. 2) в шихте сохраняются кристаллические упорядоченные мотивы. Состав 3 (табл. 2, рис. 2) сохраняет кристаллические продукты до 1100°. При 1200° образуется стекло.

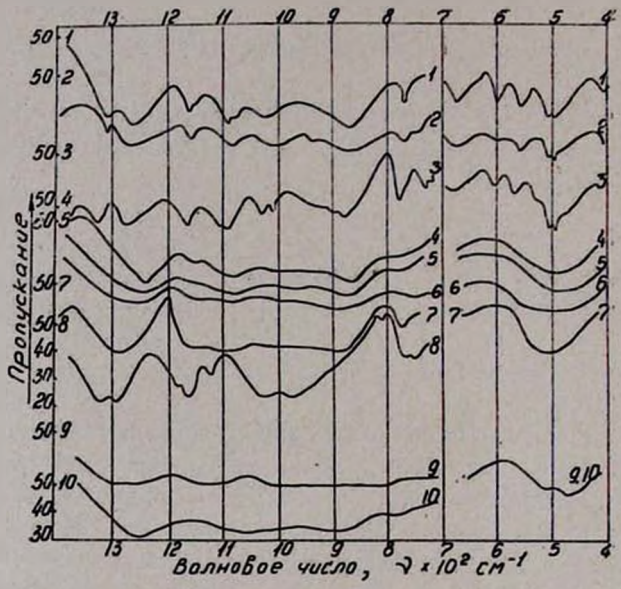

Рис. 1. Спектры составов в системе P_2O_5—LaF_3—BaF_2.

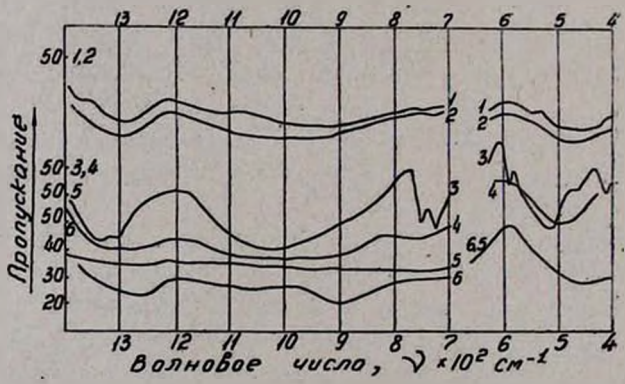

Рис. 2. Спектры составов в системе P_2O_5—LaF_3—MgF_2.

Состав 1 (табл. 1, рис. 1) до 700° сохраняет кристаллический $Ba(PO_3)_2$, образующийся в точках 2, 3 (табл. 1, рис. 1), но в этих позициях есть и поглощения при 1110, 950—925, 890, 750—730 $см^{-1}$, проявляющиеся наиболее четко в точке 3 (табл. 1, рис. 1). Кроме того, наблюдаются поглощения в области КВг (525, 470 $см^{-1}$), которые можно отнести к колебанию аниона $[P_2O_7]^{4-}$.

Таблица 1

Температура, °С	№ спектра	P_2O_5, % вес.	LaF_3, % вес.	BaF_2, % вес.	Волновые числа в ИК спектрах, $см^{-1}$
700	1	50	5	45	1325, 1300, 1260, 1160, 1090, 1080, 1030, 870, 770, 680, 605, 560, 510, 500, 405
700 700	2	50 50	10 15	40 35	1310, 1265, 1160, 1085, 1030—1010, 950—925, 870, 770, 750; 680, 605, 560, 510, 500, 405
700	3	45	—	55	1325, 1275, 1160, 1105, 1090, 1030, 1010, 925, 890, 875, 775, 680, 605, 560, 525, 510, 500, 470, 405
1200 1200 700—1000	4	50 70 80	5 10 20	45 20 —	1235, 1150—1125, 1080, 865, 785, 515—460
1200	5	50	10	40	1235, 1150—1125, 1080, 865, 785, 515—460
700—1200 700—1200	6	60 60	10 20	30 20	1260—1240, 1150—1125, 1070—1060, 885, 775, 560—440
700, 1200 700, 1200	7	80 45	— —	20 55	1250—1225, 1160—1130, 1100, 860, 535—480
700—900	8	85	15	—	1320, 1290, 1180, 1160, 1125, 1030—1000, 975, 810, 760, 755
700	9	80	10	10	
1200	10	80	10	10	

Таблица 2

Температура, °С	№ спектра	P_2O_5, % вес.	LaF_3, % вес.	MgF_2, % вес.	Волновые числа в ИК спектрах, $см^{-1}$
900 1000—1200	1	70	20	10	1325—1300, 1285, 1150—1075, 975—915, 550, 515—425
	2	70	20	10	1285, 1060—915, 500—460
900—1100 1200	3	75	—	25	1340, 1310, 1050, 750, 725, 590, 510, 470, 410
	4	75	—	25	1300—1250, 1100—875, 500
700	5	90	5	5	
900—1100	6	90	5	5	

Точка 8 $85P_2O_5$—$15LaF_3$ (табл. 1, рис. 1) области 700—900° содержит кристаллические продукты со спектром, близким к $La(PO_3)_3$. Наличие поглощений в области 760—730 $см^{-1}$ в вышеописанных композициях может свидетельствовать о наличии связи P—F монофторфосфатного аниона $[PO_3F]^{2-}$, сохраняющегося в магниевых и лантановых составах до более высоких температур (рис. 1, кр. 8, рис. 2, кр. 3), чем в бариевых.

В спектрах стекол, содержащих 70—90 вес. % P_2O_5 (рис. 2), полосы поглощения настолько диффузные, что невозможна идентификация кон-

кретных полос поглощений (табл. 2, составы 1, 2, 4, 5, 6), т. к. в каждой такой полосе могут содержаться поглощения веществ разнородных связей [11]. Вероятно, поэтому не удается обнаружить существенной разницы между спектрами стекол (см. табл. 1, рис. 1 табл. 2, рис. 2).

Спектры стекол составов $50P_2O_5$—$45BaF_2$—$5LaF_3$, $80P_2O_5$—$20LaF_3$, $70P_2O_5$—$20CaF_2$—$10LaF_3$, $50P_2O_5$—$30BaF_2$—$10LaF_3$, $45P_2O_5$—$55BaF_2$, $60P_2O_5$—$30BaF_2$—$10LaF_3$, $60P_2O_5$—$20BaF_2$—$20LaF_3$, $80P_2O_5$—$20BaF_2$ характеризуются наличием поглощений в одних и тех же областях спектра. Отличие можно проследить только в различном соотношении интенсивностей полос. При движении точки $50P_2O_5$—$45BaF_2$—$5LaF_3$ ($70P_2O_5$—$20BaF_2$—$10LaF_3$, $80P_2O_5$—$20LaF_3$) к $45P_2O_5$—$55BaF_2$ увеличивается интенсивность полосы 1150—1125 $см^{-1}$. Таким образом, в составе $45P_2O_5$—$55BaF_2$ она по интенсивности становится почти равной полосе 1100—1080 $см^{-1}$. Одновременно можно отметить некоторый сдвиг почти всех поглощений в коротковолновую часть спектра. Наблюдаемые изменения могут быть свидетельством усиления степени деполимеризации фосфатных мотивов стекол и накопления в строении стекла обрыва цепей меньшей протяженности. При этом возможно также изменение некоторых физико-химических свойств.

ՖՏՈՐՖՈՍՖԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ P_2O_5—LaF_3—RF_2 ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Գ. Պ. ՆԻԿՈԼԻՆԱ և Ջ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են P_2O_5—LaF_3—$BaF_2(MgF_2)$ *սիստեմի բաղադրությունների ԻԿ սպեկտրները, որոնք ենթարկվել են ջերմային մշակման 700—1200°-ի սահմաններում։*

Հայտնաբերված է, որ մետաֆոսֆատային տիպի անիոնի կլանումը (P=O, *1325—1250* սմ$^{-1}$) *հանդիսանում է ընդհանուր բոլոր հետազոտված սպեկտրներում։*

760—730 սմ$^{-1}$ *տիրույթում նկատվում է մոնոֆտորֆոսֆատային անիոնին* $[PO^3F]^{2-}$ *բնորոշ տատանումներ։*

IR SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE STRUCTURE OF FLUOROPHOSPHATE GLASSES IN THE P_2O_5—LaF_3—RF_3 SYSTEM

A. A. MARGARIAN, G. P. NIKOLINA and J. S. HAROUTYUNIAN

The IR spectra as a function of compositions has been studied in P_2O_5—LaF_3—$BaF_2(MgF_2)$ system, in the range of 700—1200°.

It has been shown that metaphosphate type of anion is common for all the spectra and definite characteristic vabrations of the anion (PO_3F) are observed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. А. Лейдторп, В. Д. Халилев, К. С. Евстропьев,* Ж. неорг. материалы, 6, 1373 (1970), 6, 1715 (1970).
2. *W. Yahn,* Glastechn. Ber., 34, 107 (1961).
3. *K. H. Sun, L. H. Huggins,* Pat. USA, № 2511224 (1950).
4. *Л. А. Голубцов, В. Д. Халилев, Г. Т. Петровский,* Оптическое стекло, Авт. свид. № 268619 (1970).
5. *Л. Н. Урусовская, В. Н. Костомарова, Р. И. Синикас,* Ж. прикл. химии, 41, 500 (1968).
6. *А. А. Маргарян, Д. С. Арутюнян,* Ж. неорг. материалы, 8, 972 (1972).
7. *А. А. Маргарян, Д. С. Арутюнян,* Материалы конференции молодых ученых и специалистов ИОНХ АН Арм. ССР, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1973.
8. *D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe,* J. Chem. Soc., 1954, 493, 4555.
9. *Э. В. Полетаев, Ю. А. Кушников, А. Е. Шаламов,* Тр. института хим., наук АН Каз. ССР, 16, 99 (1967).
10. *А. Б. Бектуров, Ю. А. Кушников, Д. З. Сераземдинов, Э. В. Полетаев, М. А. Деканбаев,* Ж. неорг. материалы, 5, 1812 (1969).
11. *А. Г. Власов, А. Ф. Позубенков, Н. А. Савченко, В. А. Флоринская, Т. Е. Чеботарева, Э. Ф. Чернева,* Инфракрасные спектры щелочных силикатов, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 180.