

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.734+546289+548.734.032

ИК СПЕКТРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $PbO-Al_2O_3-GeO_2$

О. К. ГЕОКЧЯН, К. А. КОСТАНЫАН, А. М. ШЕВЯКОВ и Ю. П. ТАРЛАКОВ

Поступило 27 IX 1973

Приведены результаты исследования ИК спектров стекол системы $PbO-Al_2O_3-GeO_2$, подтверждавшие высказанные ранее предположения о существовании в этих стеклах координационного изменения германия GeO_4-GeO_6 и роли алюминия при этом. Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

На основании исследования физико-химических свойств стекол системы $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ высказано предположение о существовании координационного изменения германия и тормозящей роли окиси алюминия в этом процессе [1—3].

В настоящей работе приводятся ИК спектры стекол указанной системы, дающие дополнительный материал относительно координационных изменений германия и роли алюминия при этом.

ИК спектры снимались на автоматическом спектрометре UR-20 в области $1400-400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовились прессовкой 5 мг стекла в 500 мг бромистого калия с использованием вакуумной пресс-формы с подогревом до 80° . В таблице даны характеристические полосы поглощения.

Из рисунка видно, что ИК спектры стекол характеризуются в основном двумя широкими интенсивными полосами поглощения в области частот $700-1100$ (валентные колебания германия в комплексе $Ge-O-Ge$) и $400-680\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания) [4].

По мере увеличения содержания PbO до 30 мол. % в бинарных стеклах происходит уменьшение интенсивности основной полосы ИК спектра и монотонное смещение ее центра тяжести с 880 до 800 см^{-1} (рис. а и табл.). При этом одновременно уменьшается также интенсивность полосы деформационных колебаний. Дальнейшее увеличение содержания PbO (до 50 мол. %) смещает основную полосу в область низких частот до 760 , а деформационных колебаний—до 550 см^{-1} .

Образовавшийся в спектрах бинарных стекол двойной пик (некотория) при добавке PbO до 25 мол. %, вероятно, связан с изменением сте-

пени упорядоченности упаковки решетки GeO_2 при введении модифицирующего катиона. Евстропьевым с сотр. [5] для бинарных стекол системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ были найдены такие же характерные полосы. В [5, 6] отмечается, что преобладающей причиной большого смещения основной полосы в ИК спектрах является переход германия из тетраэдрической в октаэдрическую координацию. Различие в спектрах закристаллизованных стекол, содержащих до 15—20 и 30—45 мол. % PbO , объясняется существованием PbGe_4O_9 и PbGe_3O_7 [5].

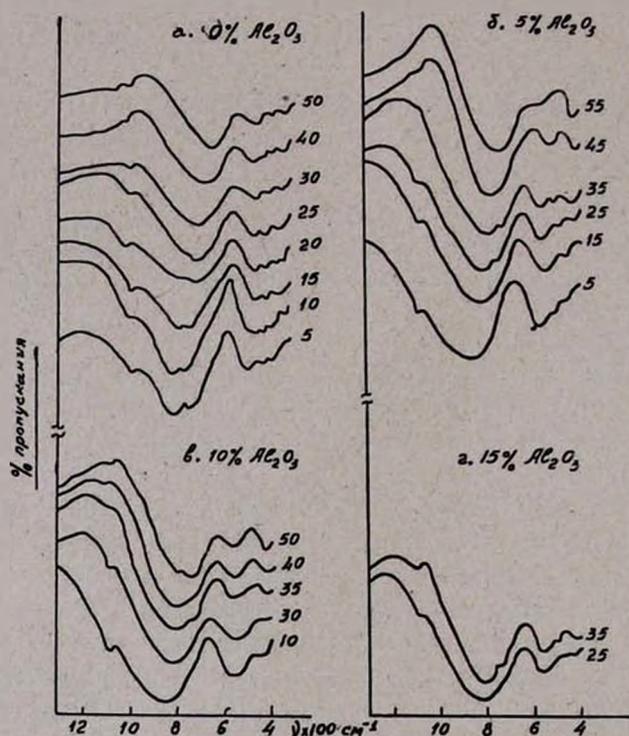


Рис. ИК спектры стекол системы $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$.

Проведенные нами рентгенофазовые анализы нескольких закристаллизованных стекол показали, что в случае кристаллизации бинарных стекол, содержащих 5, 10, 15 мол. % PbO , основной кристаллической фазой является α -гексагональная форма двуокиси германия, а при 10—20 мол. % PbO второй кристаллической фазой— PbGe_3O_7 . Дальнейшее увеличение содержания PbO приводит к образованию соединений типа PbGe_2O_6 и PbGe_4O_9 . Последнее говорит о том, что за формирование стекол отмеченных составов ответственны, главным образом, неваные соединения, в которых германий может менять свою координацию от 4 до 6. В [7] на основании данных ЭПР объясняется явление «германатной аномалии», связанное с заполнением существующих в стекле кислородных вакансий германиевокислородной решетки. Эта

гипотеза позволяет предположить, что свойства стекла должны сильно зависеть от условий варок и опыта. Однако полученные нами воспроизводимые значения по электропроводности, плотности, вязкости и КЛТР стекол, сваренных в различных условиях, не доказывают достоверности этого предположения [1, 2].

Таблица

Характеристические полосы поглощения, см^{-1}

Состав*, мол. %		Ч а с т о т ы, см^{-1}					
PbO	Al ₂ O ₃						
5	—	1090	880	845	600	520	475
10	—	1090	870	840	600	520	475
15	—	1090	850	600	525	475	
20	—	1090	880	580	525	475	
25	—	1090	810	570	525	475	
30	—	1090	800	550	525	475	
40	—	1090	780	550			
50	—	1090	760	550			
5	5	1090	880	580	525	470	
15	5	1090	850	570	525	470	
25	5	1090	830	770	570	520	420
35	5	1090	810	770	750	585	515 420
45	5	1090	770	550	450	420	
55	5	1090	738	600	400		
10	10	1090	860	580	470		
30	10	1090	820	750	580		
35	10	1090	610	750	580		
40	10	1090	810	740	580	425	
50	10	1090	810	740	580	425	
25	15	1090	810	580			
35	15	1090	810	750	590	530	

* Третий компонент — GeO₂.

Из сравнительного анализа спектров по разрезу с содержанием 5 мол. % Al₂O₃ следует, что с увеличением PbO наблюдается постепенный переход германия из координации 4 в 6, проявляющийся в смещении полосы 880—830 см^{-1} и появлении при 17—25 мол. % PbO частоты (460—770) и 420 см^{-1} , отвечающей колебаниям Ge—O—Ge в октаэдрической координации. Интегральная интенсивность последних по сравнению с таковой у 810 см^{-1} растет с увеличением PbO до 35 мол. % (рис. 6). Дальнейшее добавление PbO переводит весь германий в октаэдрическую координацию (770, 550, 420 см^{-1}). При 55 мол. % PbO наблюдается смещение полосы 770—735 и 550—600 см^{-1} и увеличение

интенсивности полосы 400 см^{-1} , т. е. они занимают положение, характерное для германия в октаэдрической координации.

Увеличение Al_2O_3 с 5 до 10 мол. % по разрезу (при содержании 30 мол. % PbO) способствует переходу германия в тетраэдрическое положение, сохраняющееся до 40 мол. % PbO (рис. в).

Следовательно, роль алюминия сводится фактически к стабилизации четырехкоординированного германия, причем, начиная с 30 мол. % PbO , алюминий находится в четверной координации. Как видно из спектров (широкие контуры полос у 810 см^{-1}) в составах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{5}$, PbO 5 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10}$, и $\text{Pb10}\%$, первые добавки Al_2O_3 приводят к разупорядочению структуры стекла. Причем при 10 мол. % PbO и 10 мол. % Al_2O_3 алюминий не полностью находится в тетраэдрической координации, часть его находится в октаэдрическом окружении (1090 и 480 см^{-1}). Дальнейшее увеличение PbO переводит почти весь алюминий в четверную координацию (табл.). Согласно [1—3], по физико-химическим свойствам стекол системы $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ и данным ИКС «аномальное» поведение свойств этой системы необходимо связывать с координационными изменениями германия и алюминия.

$\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐԵՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Օ. Դ. ԳՅՈԿՉՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ա. Մ. ՇԵՎՅԱԿՈՎ Լ ՅՈՒ. Գ. ՏԱՐԼԱԿՈՎ

Հոդվածում բերված են $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ սիստեմի ապակիների իվ սպեկտրների հետազոտության արդյունքները, որոնք հաստատում են նախկինում արտահայտված այն միտքը, որ նրանցում նկատվում է գերմանիումի կոորդինացիոն թվի փոփոխություն՝ $\text{GeO}_4 \rightarrow \text{GeO}_6$: Ալյումինիումի դերը (նրա բավականին շատ քանակների դեպքում) հանգում է չորս կոորդինացիայով գերմանիումի կայունացմանը: Ալյումինիումը նույնպես փոխում է իր կոորդինացիոն թիվը՝ 4-ից 6-ի:

IR SPECTRA OF $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ GLASSES

O. K. GEOKJIAN, K. A. KOSTANIAN, A. M. SHEVIAKOV
and Yu. P. TARLAKOV

Studies of IR spectra of $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ glasses have demonstrated that the coordination number of Germanium is change from GeO_4 to GeO_6 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. К. Геокчян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 24, 310 (1971).
2. О. К. Геокчян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 24, 387 (1971).
3. О. К. Геокчян, К. А. Костанян, Сб. «Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе», Тезисы докл. к Всес. совещ., Изд. ВНИИЭСМ, Минск, 1971.
4. И. И. Плюсина, Инфракрасные спектры силикатов, МГУ, 1967.
5. К. С. Евстропьев, Ю. С. Крупин, Д. Т. Галимов, А. М. Шевяков, И. В. Иконицкий, ДАН СССР, 188, 5 (1969).
6. M. K. Murthy, E. M. Kirby, Phys. and Chem. of Glasses, 5, 5 (1964).
7. В. А. Тюлкин, Н. И. Шалуненко, Неорг. материалы, 7, 12 (1971).