

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1.112.2

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
 СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $Me_2O-CdO-SiO_2$ ($Me=Li, Na, K$)

К. А. КОСТЯНЯН, Ю. П. ТАРЛАКОВ, Г. Т. ШАХМУРАДЯН и А. М. ШЕВЯКОВ

Поступило 3 XII 1974

На основании анализа ИК спектров $Me_2O-CdO-SiO_2$ стекол высказано предположение, что склонность ионов кадмия образовывать ковалентные связи типа Sd^3 определяется их преимущественным стремлением занимать тетраэдрические узлы и образовывать искаженные октаэдры CdO_6 . Важную роль при этом играют кристаллохимические особенности щелочных ионов.

Рис. 6, библи. ссылки 8.

Расположение кадмия в ряду $Zn^{2+}-Cd^{2+}-Pb^{2+}$ позволяет предположить, по аналогии со свинцом, наличие для ионов кадмия связующей функции в структуре стекла. При исследовании электрических свойств, плотности, кристаллизационной способности щелочно-кадмиево-силикатных стекол было замечено, что в некоторых случаях зависимость их свойств от содержания окиси кадмия показывает заметную аномалию. Это обстоятельство было объяснено ее кристаллохимическими особенностями [1—3].

В настоящей работе приводятся результаты ИК спектроскопического исследования некоторых стекол в системе $Me_2O-CdO-SiO_2$. Спектры поглощения получены на спектрофотометре UR-20 с использованием методики вакуумной запрессовки 1,5 мг вещества в 700 мг бромистого калия. Спектры представлены на рис. 1—5. На рис. 6 приведена корреляция между смещением высокочастотной полосы в спектрах и количеством вводимой окиси кадмия.

ИК спектры стекол (рис. 1—5) в области $400-1600\text{ см}^{-1}$ состоят из трех размытых полос, обусловленных различными видами колебаний атомов в решетке стекла. Наиболее сильные изменения в зависимости от состава характерны для высокочастотной полосы в интервале $900-1100\text{ см}^{-1}$, относящейся к антисимметричным валентным колебаниям мостиков Si-O-Si. С увеличением содержания окиси кадмия эта полоса смещается в сторону низких частот. Изменения в зависимости от состава для полосы в области $400-600\text{ см}^{-1}$, связанной с деформационными колебаниями Si-O-Si, касаются в основном формы и ее

интенсивности. Интенсивность полосы симметричных валентных колебаний Si-O-Si [4, 5] (700—800 см^{-1}) с увеличением количества окиси кадмия уменьшается. При некоторых составах в спектре появляется ряд отдельных слабовыраженных максимумов, отражающих микронеоднородное строение за счет полнструктурности матрицы стекла (рис. 5).

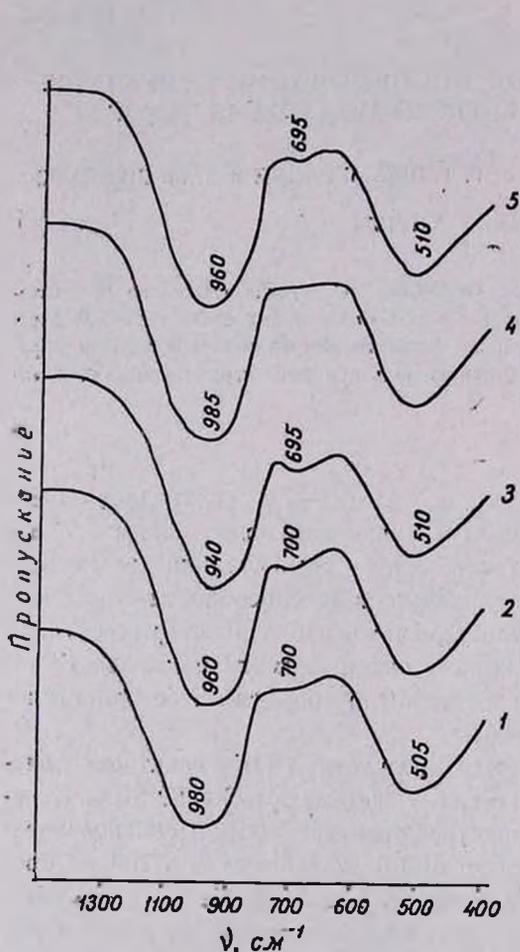


Рис. 1. Спектры поглощения образцов стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$: 1— $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{CdO}$; 2— $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 40\text{CdO}$; 3— $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{CdO}$; 4— $20\text{Li}_2\text{O} \cdot 30\text{CdO}$; 5— $20\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{CdO}$.

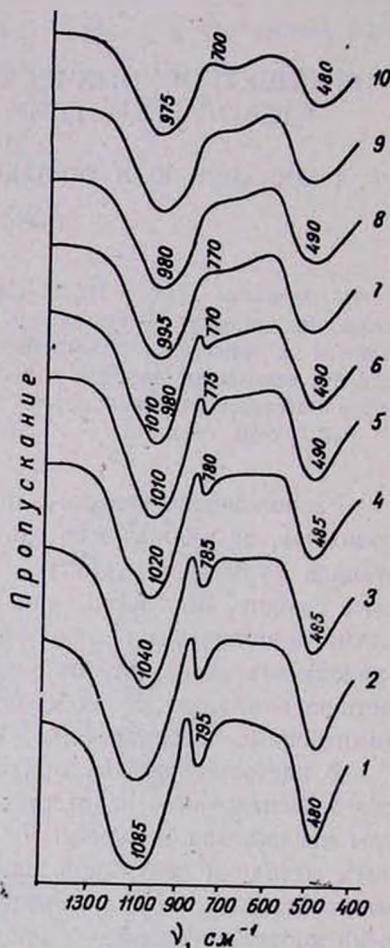


Рис. 2. Спектры поглощения образцов стекол с 15 мол. % Na_2O : 1— 85SiO_2 ; 2— $5\text{CdO} \cdot 80\text{SiO}_2$; 3— $15\text{CdO} \cdot 70\text{SiO}_2$; 4— $20\text{CdO} \cdot 65\text{SiO}_2$; 5— $25\text{CdO} \cdot 60\text{SiO}_2$; 6— $30\text{CdO} \cdot 55\text{SiO}_2$; 7— $35\text{CdO} \cdot 50\text{SiO}_2$; 8— $40\text{CdO} \cdot 45\text{SiO}_2$; 9— $45\text{CdO} \cdot 40\text{SiO}_2$; 10— $50\text{CdO} \cdot 35\text{SiO}_2$.

Рассмотрим данные, относящиеся к стеклам с 15 и 20 мол.% Li_2O . ИК спектры (рис. 1) содержат две широкие интенсивные полосы, ха-

рактерные для стекол, структура которых построена в основном из фрагментов метасиликатных цепей [6]. Положение и интенсивность полосы с максимумом при 700 см^{-1} изменяется с содержанием катионов кадмия в структуре стекла. Сравнение спектров бинарных и трехкомпонентных стекол показывает различие в положениях максимумов основных полос, объясняющееся природой вводимых катионов (рис. 2—5, для 15 мол. % Li_2O и 85 мол. % SiO_2 полосы занимают положения $1100, 810, 476 \text{ см}^{-1}$). При 20 мол. % Li_2O (рис. 1, сп. 4, 5) неоднородность стекла увеличивается, что выявляется в расщеплении и размытии полос колебательного спектра.

На рис. 2, 3 приведены спектры стекол, содержащих от 0 до 50 мол. % CdO с постоянным содержанием Na_2O 15 и 20 мол. %. Интенсивность полосы валентных колебаний мостика $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ падает с уменьшением содержания SiO_2 в стекле. Положение полосы 795 см^{-1} , имеющей в спектре стекла состава 15 мол. % Na_2O и 85 мол. % SiO_2 максимальную интенсивность, смещается с увеличением количества окиси кадмия в низкочастотную область вплоть до состава с 40 мол. % CdO . Спектры стекол с 45 и 50 мол. % CdO подобны спектрам стекол с 15 мол. % Li_2O (рис. 1 и 2, сп. 9 и 10), низкочастотное положение при эквимольных составах определяется природой щелочного катиона.

Большой интерес представляет характер смещения максимума первой (высокочастотной) основной полосы в низкочастотную область в зависимости от содержания окиси кадмия, т. к. высокочастотные колебания мостика в значительной степени определяются колебаниями атомов кислорода и поэтому их положение зависит от типа структуры. Смещение максимума от состава, как видно из кривой (рис. 6—а), происходит неравномерно. На этой кривой имеются три горизонтальных участка, соответствующих составам 10, 25 и 40 мол. % CdO . Подобный характер смещения максимума основной полосы в работе [7] был сопоставлен с диаграммой состояния. Оказалось, что на кривой имеются площадки, отвечающие определенным химическим соединениям. На основании изложенного можно предположить, что площадки на кривой рис. 6-а характеризуют тенденцию стекла к сохранению своей структуры в областях 10—15, 25—30, 40—45 мол. % CdO , а в точках перелома происходят соответствующие перестройки микроучастков структуры. Как показали наши исследования, фазовый состав продуктов кристаллизации стекол с 15 мол. % Na_2O меняется в названных точках: в области 0—15 мол. % основными фазами являются кристобалит, ортосиликат кадмия, 20—30 мол. % — кристобалит, метасиликаты кадмия и натрия, 30—50 мол. % CdO — метасиликат кадмия, ортосиликаты кадмия и натрия и окись кадмия. Дополнительным свидетельством в пользу стабильности образующихся структур является большая область стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ [1]. При рассмотрении зависимостей электропроводности [2] и величин плотности [3] от состава на кривых были обнаружены изломы в точке, отвечающей 30 мол. % окиси кадмия, т. е. составу, начиная с кото-

рого определяющую роль в формировании матрицы стекла играют катионы кадмия. По-видимому, область составов с 20—30 мол. % окиси кадмия является переходной по степени связанности кремнекислородного каркаса, когда часть ионов кадмия выступает в роли модификатора. Количество микроучастков, в которых часть катионов кадмия, подобно катионам кальция, встраивается в кремнекислородный каркас, увеличивается в области 0—20 мол. % CdO. Степени полимеризации кремнекислородного каркаса этих стекол и натрий-кремнекислородных стекол близки, что находит свое выражение в величинах смещения максимумов основных полос.

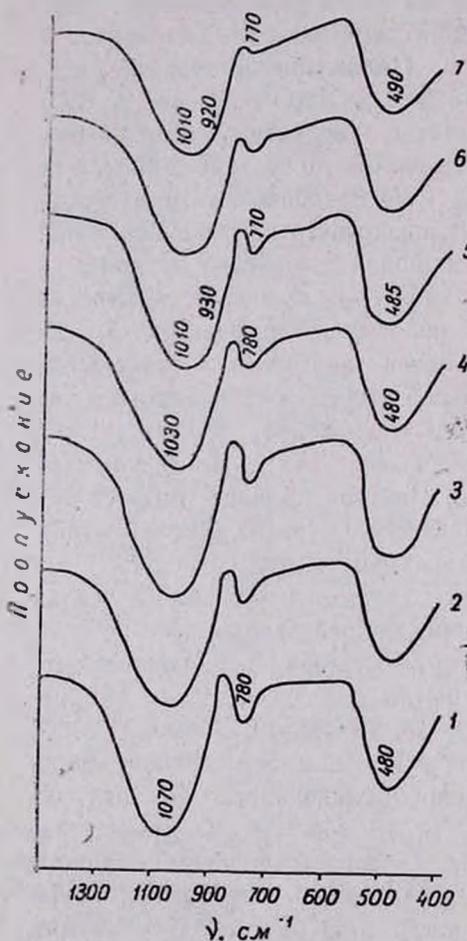


Рис. 3. Спектры поглощения образцов стекол с 20 мол. % Na_2O : 1 — 80SiO_2 ; 2 — $5\text{CdO} \cdot 75\text{SiO}_2$; 3 — $10\text{CdO} \cdot 70\text{SiO}_2$; 4 — $15\text{CdO} \cdot 65\text{SiO}_2$; 5 — $20\text{CdO} \cdot 60\text{SiO}_2$; 6 — $25\text{CdO} \cdot 55\text{SiO}_2$; 7 — $30\text{CdO} \cdot 50\text{SiO}_2$.

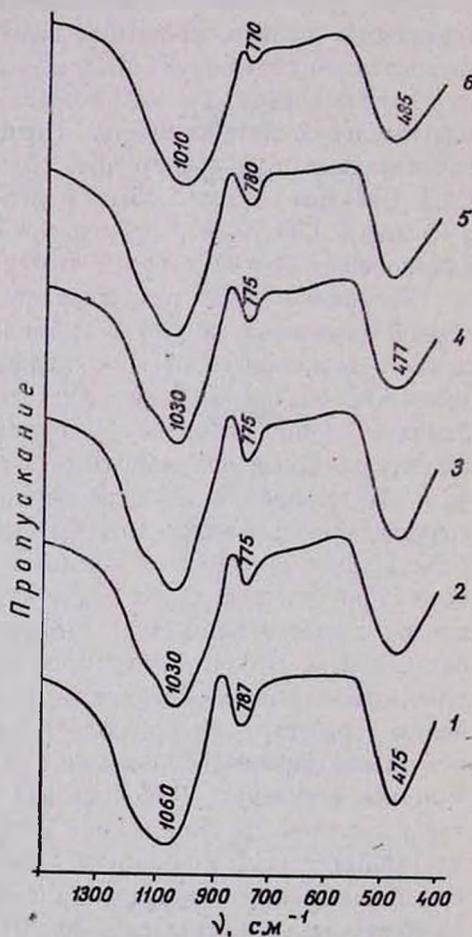


Рис. 4. Спектры поглощения образцов стекол с 15 мол. % K_2O : 1 — 80SiO_2 ; 2 — $5\text{CdO} \cdot 80\text{SiO}_2$; 3 — $10\text{CdO} \cdot 75\text{SiO}_2$; 4 — $15\text{CdO} \cdot 70\text{SiO}_2$; 5 — $20\text{CdO} \cdot 65\text{SiO}_2$; 6 — $25\text{CdO} \cdot 60\text{SiO}_2$.

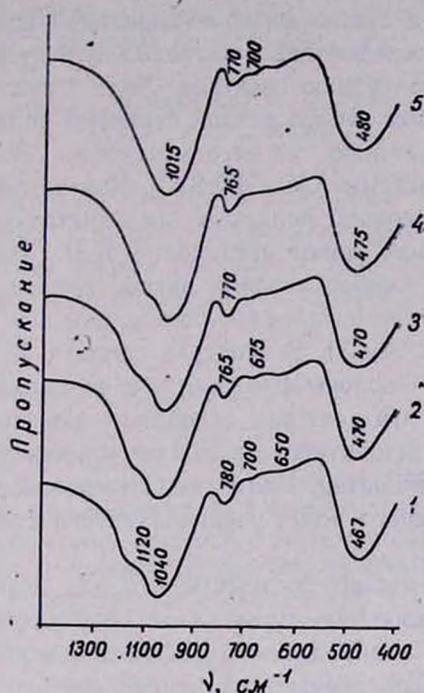


Рис. 5. Спектры поглощения образцов стекол с 20 мол. % K_2O : 1 — 85SiO_2 ; 2 — $5\text{CdO}\cdot 75\text{SiO}_2$; 3 — $10\text{CdO}\cdot 70\text{SiO}_2$; 4 — $15\text{CdO}\cdot 65\text{SiO}_2$; 5 — $20\text{CdO}\cdot 60\text{SiO}_2$.

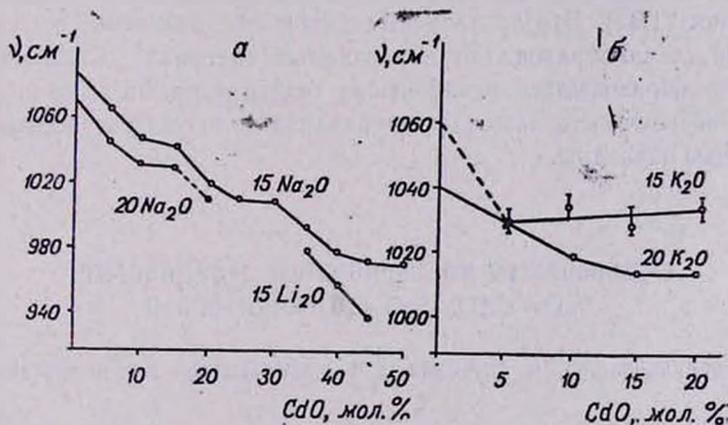


Рис. 6. Положение максимума основной полосы в ИК спектрах стекол в зависимости от состава ($15\text{Na}_2\text{O}$, $15\text{K}_2\text{O}$ и т. д. с постоянным содержанием указанного окисла, мол. %).

Рассмотрение спектров поглощения стекол с 20 мол. % Na_2O (рис. 3 и 6) показывает, что и в этом случае изменения во многом сходны между собой. Однако у стекол с 20—30 мол. % CdO в спектрах на основной полосе появляется новая полоса поглощения, интенсивность которой при этом меняется незначительно (плечо 930 см^{-1}), что

связано с наличием в стекле фазы, обогащенной щелочью [8]. Следовательно, спектры исследованных литневых и натриевых стекол представляют собой суперпозицию спектров ряда структур, каждая из которых будет иметь элементы с разной степенью полимерности, что может привести к увеличению их несовместности. Этот процесс имеет место и в стеклах системы $K_2O-CdO-SiO_2$. Как видно из рис. 6 б, смещение максимума основной полосы в низкочастотную область наблюдается лишь в спектрах стекол с 20 мол. % K_2O . Интенсивность этой полосы возрастает с концентрацией окиси кадмия, а положение ее максимума остается относительно высоким, как и в спектрах стекол с 20 мол. % Na_2O (рис. 5 и 3). В спектрах стекол с 15 мол. % K_2O изменения интенсивности полосы 1030 см^{-1} и ее смещения практически не наблюдается. Все это дает нам основание полагать, что подобный характер изменений в спектрах обусловлен наличием в стеклах высококремнеземистых силикатов. Ионы кадмия в основном играют роль центрального связующего иона, увеличивающего степень связанности каркаса.

Таким образом, можно заключить, что для изученных стекол характерно микронеоднородное строение с упорядоченным расположением атомов кадмия в определенных областях, в которых, по-видимому, формируются определенные группировки, близкие по составу и строению к соответствующим химическим соединениям [7]. Близость ионных радиусов натрия (0,98) и кадмия (0,99) способствует образованию более совместимых структур, чем в силикатах с литием (0,68) или калием (1,33). Это подтверждает наше представление о сложности процессов стеклообразования в изучаемых системах. Склонность ионов Cd^{2+} образовывать ковалентные связи типа Sd^2 , по-видимому, дает им возможность занимать тетраэдрические узлы и образовывать искаженные октаэдры.

ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ $M_2O-CdO-SiO_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Կ. Ա. ԿՈՍՏՆՆՅԱՆ, ՅՈՒ. Պ. ՏԱՐԼԱԿՈՎ, Հ. Տ. ՇԱԽՄՈՒՐԱԴՅԱՆ Լ Ա. Մ. ՇԵՎՅԱԿՈՎ

ԻԿ սպեկտրների հիման վրա ենթադրված է, որ կադմիումի իոնները մասնակցում են ապակու տարածական ցանցի կառուցմանը: Կադմիումի օքսիդի շատ քանակութունների (35—50 մոլ. %) դեպքում տարածական ցանցի առաջացման համար հիմնական դերը կատարում են կադմիումի իոնները:

INFRA-RED SPECTRAL INVESTIGATION OF GLASSES IN THE SYSTEM $\text{M}_2-\text{OCdO}-\text{SiO}_2$ K. A. KOSTANIAN, Y. P. TARLAKOV, H. T. SHAKHMURADIAN
and A. M. SHEVIAKOV

Data obtained from IR spectral investigations suggest that cadmium ions participate in the formation of the glass spatial lattice. When the cadmium oxide content is more than 35--50 mole per cent caesium ions become mainly responsible for the lattice formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, Г. Т. Шахмурадян, С. Г. Джавукцян, Арм. хим. ж., 26, 898 (1973).
2. К. А. Костанян, Г. Т. Шахмурадян, Арм. хим. ж., 28, 692 (1975).
3. К. А. Костанян, Г. Т. Шахмурадян, С. Г. Джавукцян, Арм. хим. ж., 29, 218 (1976).
4. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. «Наука», 1963.
5. А. П. Миргородский, А. Н. Лазарев, Опт. и спектр., 34, 895 (1973).
6. Ю. П. Тарлаков, М. Г. Кузнецова, Э. Ф. Холоднова, Т. В. Цветкова, А. М. Шевяков, Сб. «Исследование структурного состояния неорганических веществ», РТП ЛТИ им. Ленсовета, Л., вып. I, 1974.
7. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов, Под. ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской, Изд. «Химия», Л., 1972.
8. Инфракрасные спектры щелочных силикатов, Под. ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской, Изд. «Химия», Л., 1970.