## 20340400 ₽РГРЦ400 ЦГО04РР АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXXI, № 11, 1978

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.112.93:541.1!

# РЕФРАКЦИЯ КАРКАСА И СТРУКТУРА БЕСЩЕЛОЧНЫХ БОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

## В. Г. ДЖАВАДЯН и К. А. КОСТАНЯН

Поступило 10 III 1978

Проведен анализ зависимости рефракции каркаса от состава борогерманатных стекол с шелочноземельными окислами, на основе которого сделан вывод о структурных превращениях, происходящих в этих стеклах.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 9.

Изучение стекол системы  $RO - B_2O_3 - GeO_2$  (где RO = CaO, SrO, BaO) дало возможность обнаружить своеобразный ход изменения плотности, коэффициента линейного термического расширения, показателя преломления, электропроводности в зависимости от состава, который выражался в виде экстремумов на кривых свойство состав при содержании RO = 25 - 30 мол. %. Такой ход кривых нами был объяснен с позиции изменения строения полиэдров стеклообразного каркаса, в частности, изменения координационного числа атомов бора и германия в зависимости от содержания RO = 1 - 3].

В настоящей работе с целью анализа структурных превращений в борогерманатных системах, включающих такие ионогенные окислы как CaO, SrO, BaO, нами был использован метод расчета рефракции каркаса стекла [4]. Выбор данного метода расчета мотивировался тем, что в отличие от других известных вариантов разделения рефракции на составляющие для целей структурной интерпретации [5—7] он не ограничен большой погрешностью.

Используя экспериментальный материал работ [1, 2], выполнен расчет средней атомной рефракции (R<sub>a</sub>) стекол системы RO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>— GeO<sub>2</sub> (где RO=CaO, SrO, BaO) для D—линии Na (табл. 1 и 2).

Атомная рефракция была представлена в виде суммы двух аддитивных составляющих—рефракций атомов каркаса и катионов с близкой к ионному типу связью с кислородом. Рефракция каркаса ( $R_{\kappa}$ ) в данном случае представляла собой рефракцию атомов кислорода всех видов и атомов бора и германия. Расчет рефракции стекла ( $R_{\kappa}$ ) производился по следующему выражению:

$$R_x = (R_x - R_j x_j) \cdot \frac{1}{1 - x_j}$$

где  $R_a$  — атомная рефракция, рассчитанная по Лоренц-Лорентцу  $\left(R_a = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_a}{d}\right)$ ;  $R_j$  — табличная рефракция модификатора для  $Ca^{++} = 1,39$ ,  $Sr^{++} = 2,56$ ,  $Ba^{++} = 4,67$  [8],  $x_j$  — атомная доля катиона.

			Таблица .	l
Рефракция	стекол	системы	RO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub>	
	(RO	=BaO, S	rO)	

Состав (по синтезу), мол. %			Атомная	Рефолиция
*GeO3	B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	BaO	рефракция стекла R <sub>a</sub> , <i>см<sup>3</sup>/моль</i>	каркаса R <sub>к</sub> . см <sup>3</sup> /моль
70 60 50 40 30 20	30 30 30 30 30 30 30	10 20 30 40 50	2,835 2,824 2,861 2,988 3,121 3,356	2,835 2,769 2,748 2,820 2,918 3,104
50 50 50 50 50	27,5 25 20 15 10	22,5 25 30 35 41	2,922 3,006 3,118 3,340 3,548	2,796 2,867 2,951 3,161 3,361
10 20 30 35	70 60 50 40 35	30 30 30 30 30 30	2,476 2,546 2,664 2,797 2,861	2,302 2,370 2,487 2,622 2,687
GeO,	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	R <sub>a</sub> , см <sup>3</sup> /моль	R <sub>к</sub> . см <sup>3</sup> /моль
50 45 40 35 30 25 20	30 30 30 30 30 30 30 30	20 25 30 35 40 45 50	-2,709 2,734 2,758 2,754 2,784 2,839 2,891	2,718 2,748 2,778 2,778 2,815 2,815 2,885 2,955

Стекла, изученные в [1].
Стекла, изученные в [2].

Известно, что главная роль в преобразовании строения полиэдров стеклообразного каркаса при изменении состава принадлежит кислороду ионогенного окисла [9]. Поэтому нами рассчитана доля введенного с ионогенными окислами кислорода (у) от общего числа атомов каркаса и построена зависимость ( $R_{\star}$ ) от этой доли. Эта доля рассчитывалась по составу стекла следующим образом:

Армянский химический журнал, XXXI, 11-2

$$y = \frac{x_j}{1 - x_j}$$

Рефракция	стекол системы СаО-В2О3-GeO2.	
	изучечных в [2]	

Таблица 2

Состав (по синтезу), мол. %		Атомная рефракция	Рефракция	
CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO3	стекла R <sub>a</sub> , см <sup>3</sup> /моль	CM <sup>3</sup> MOAb
20 30 40 45	20 20 20 20 20 20 20	80 60 50 40 35	2,981 2,827 2,769 2,722 2,724	2,981 2,923 2,917 2,927 2,965
20 25 30 35 40 45	30 30 30 30 30 30 30	50 45 40 35 30 - 25	2,666 2,620 2,623 2,592 2,561 2,568	2,745 2,720 2,745 2,738 2,738 2,727 2,764
20 30 35 40 45	40 40 40 40 40 40 40	60 40 30 25 20 15	2,787 2,564 2,435 2,406 2,388 2,379	2,787 2,633 2,533 2,521 2,521 2,521 2,532
 20 30 40 45	50 50 50 50 50 50	50 30 20 10 5	2,709 2,468 2,325 2,261 2,255	2.709 2.528 2.407 2.371 2.381
30 30 30	70 60 35	10 35	2,177 2,244 2,523	2,238 2,315 2,633

На рис. 1 представлены зависимости  $(R_x)$  от (y) для стекол системы RO--B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>--GeO<sub>2</sub>, в которых GeO<sub>2</sub> заменялся на RO при постоянном содержании B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30 мол.  $\frac{0}{6}$  (кр. 1-3), а B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -- на BaO



Рис. 1. Зависимость R<sub>к</sub> от у в тройных борогерманатных системах:

- $1 xCaO \cdot 30B_2O_3 \cdot (70 x) GeO_2;$
- $2 x \text{SrO} \cdot 30 \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot (70 x) \text{ GeO}_2$ ;
- $3 x BaO \cdot 30B_{3}O_{3} \cdot (70 x) GeO_{3};$
- $4 x \operatorname{BaO} \cdot 50 \operatorname{GeO}_2 \cdot (50 x) \operatorname{B}_2 \operatorname{O}_3.$

при GeO<sub>2</sub> = 50 мол. <sup>0</sup>/<sub>0</sub> (кр. 4). Как видно из рисунка, эти зависимости имеют линейный характер. Для кр. 1—3 наблюдается уменьшение  $R_{\star}$  до  $y \leq 0,08$ , что соответствует  $M_{\star} \leq 25$  мол, <sup>0</sup>/<sub>0</sub> ( $M_{\star}$  — мольная доля ионогенных окислов) и рост  $R_{\star}$  при y > 0,08. Кривая 4 отличается более резким наклоном участка роста  $R_{\star}$  при y > 0,08.

Такая зависимость  $R_x$  от у указывает на протекание во всей области составов в основном двух процессов. Уменьшение  $R_x$  до  $y \leq 0,08$  (кр. 1, 2, 3) и слабое ее изменение (кр. 4) исключают процесс разрыва мостиков B-O-B и Ge-O-Ge, поскольку рефракция мостикового кислорода ( $R_0$ ) меньше рефракции немостикового кислорода ( $R_0^-$ ). Тем самым можно заключить, что в этой области составов идет накопление тетраэдров бора  $[BO_{4,s}]^{-1}$  и октаэдров германия  $[GeO_{4,s}]^{-2}$ , т. е. появляются дополнительные мостики B-O-B и Ge-O-Ge. Увеличение  $R_x$  при y > 0,08 можно связать с процессом разрыва мостиков и образованием немостикового кислорода.

Рнс. 2. Зависимость  $R_{x}$  от у в кальциевоборогерманатных системах следующих составов:  $I - xCaO \cdot 20B_{2}O_{3} \cdot (80 - x) GeO_{3};$ 

> $2 - xC_{a}O \cdot 30B_{2}O_{3} \cdot (70 - x) \text{ GeO}_{2};$   $3 - xC_{a}O \cdot 40B_{2}O_{3} \cdot (60 - x) \text{ GeO}_{2};$  $4 - xC_{a}O \cdot 50B_{2}O_{3} \cdot (50 - x) \text{ GeO}_{2}.$



Отсутствие сложной зависимости  $R_x$  от у во всей области составов наводит на мысль, что в данном случае исключается распад тетраэдров бора, а возможно, и октаэдров германия соответственно в ионизированные треугольники  $\mathrm{BO}_{1/s}(\mathrm{O}_{1/s})^{-1}$  и дважды ионизированные тетраэдры  $\mathrm{GeO}_{3/s}(\mathrm{O}_{2})$ . Уменьшение крутизны кривых  $R_x$  от у в бариевых, стронциевых и кальциевых системах связано с увеличением отклонения степени ионности связи  $\mathrm{Me}^{++\cdots}\mathrm{O}^{--}$  от 100%, растущим в ряду  $\mathrm{Ba} \rightarrow \mathrm{Sr} \rightarrow \mathrm{Ca}$ . Относительно большая крутизна кр. 4 по сравнению с кр. 1 связана с тем, что в первом случае каркас стекла обедняется  $\mathrm{B}_2\mathrm{O}_3$ , рефракция которой меньше рефракции  $\mathrm{GeO}_3$ , и это в свою очередь дает дополнительный вклад в увеличении  $R_x$ .

На рис. 2 представлены зависимости  $R_{\kappa}$  от у борогерманатных стекол, содержащих СаО и разные количества  $B_{g}O_{3}$ . Как видим, спад  $R_{\kappa}$  в зависимости от у растет с увеличением содержания  $B_{g}O_{3}$  в каркасе стекла. Вероятная причина такого явления может заключаться в том, что с увеличением в каркасе стекла  $B_{g}O_{3}$  уменьшается доля шестикоординированного германия при введении ионогенного окисла.

Известно, что по мере накопления в каркасе стекла заряженных группировок  $[BO_{\eta_s}]^{-1}$  и  $[GeO_{\eta_s}]^{-2}$  увеличивается взаимное отталкивание между ними. Естественно предположить, что более эффективное отталкивание будет происходить между октаэдрами  $[GeO_{\eta_s}]^{-2}$  вследствие наличия на нем двойного заряда. В связи с этим ослабление спада  $R_s$  с уменьшением содержания  $B_sO_3$ , по-видимому, определяется возрастанием роли взаимного отталкивания между заряженными полиэдрами при увеличении доли шестикоординированного германия в каркасе стекла.

Это явление проиллюстрировано на рис. 3, где представлена зависимость  $R_{\kappa}$  от содержания стеклообразного окисла при постоянном содержании RO (BaO, CaO) = 30 мол. %. В этих системах содержание ноногенного окисла постоянно, изменяется лишь состав каркаса. Из рисунка видно, что зависимость  $R_{\kappa}$  от содержания стеклообразного окисла распадается на два участка, разделенные изгибом при GeO<sub>2</sub> = 35 мол. % или соотношении GeO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1. Видно также, что участок, расположенный в области, относительно богатой GeO<sub>2</sub> (GeO<sub>2</sub> > 35



Рис. 3. Зависимость  $R_{\kappa}$  от содержания GeO<sub>2</sub> при постоянной концентрации модификатора в тройных борогерманатных системах: 1 — 30BaO·xGeO<sub>2</sub>·(70 — x) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2 — 30CaO·xGeO<sub>2</sub> (70 — x) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

мол. %), отличается большим углом наклона в отличие от участка, расположенного в области, где GeO<sub>2</sub> <35 мол. %). Такой ход кривой указывает на то, что во всей области состава происходит изменение структуры каркаса стекла, а при GeO<sub>2</sub> > 35 мол. %), вероятно, увеличивается скорость накопления октаэдров германия, что и приводит к повышению угла наклона кривой  $R_{\rm k}$  от содержания GeO<sub>2</sub>.

### ՈՉ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԲՈՐՈԳԵՐՄԱՆԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿՄԱԽՔԻ ՌԵՖՐԱԿՑԻԱՆ ԵՎ ԿԱՌՈՒՅՑԸ

Վ. Գ. ՋԱՎԱԴՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Վ δριπιδιών ξ RO-B2O3-GeO2 (RO-CaO, SrO, BaO) <sup>5</sup>ωσωμωραβ ωպωμβύδρη μσωμαρη πόδρωμαβμωβη μωψητία μωταμηπιθιητύηα, πηλα διύδιης δύθωηριώνο ξ, πη ωպωμβύδηπισ RO-h μωτωπηπιθιωύ ωιδίωαβητα σδύτα 25 σηι.% μόρητα ξ μπηλ և μόρσωυβητιδη μπηγηρύωαβητο θιόδημα σωύη, μυμ <sup>5</sup>δηματω ωιδίωαβηταζη<sup>6</sup> B-O-B & Ge-O-Ge ββιζωδύωιβύ μωσηρωμίδορη δόηρσωνη.

## THE REFRACTION AND STRUCTURE OF NONALKALINE BOROGERMANATE GLASS FRAMEWORK

### V. G. JAVADIAN and K. A. KOSTANIAN

The refraction dependence of  $RO-B_2O_3$ —GeO<sub>2</sub> (where RO stands for CaO, SrO and BaO) glass system framework upon composition has been investigated. It was assumed that an increase in the RO concen-

820

tration in these glasses up to 25 mol.  $^{0}/_{0}$  brings to an increase in the coordination numbers of boron and germanium atoms, while a further increase leads to the cleavage of oxygen bridges in B-O-B and Ge-O-Ge.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Джавадян, К. А. Костанян, Физ. и хим. стекла, 3, 73 (1977).

2. К. А. Костанян, В. Г. Джавадян, Физ. и хим. стекла, 3, 529 (1977).

 В. Г. Джавадян, Тез. док. IV Всес. совещ. «Электрические свойства и строение стеклообразных систем», Ереван, 1977, стр. 64.

4. А. М. Ефимов, Е. К. Мазурина, Физ. н хим. стенла, 3, 37 (1977).

5. К. С. Евстропьев, ЖФХ, 20, 457 (1946).

6. К. С. Евстропьев, ЖФХ, 20, 605 (1946).

7. K. H. San, H. W. Safford, A. Silverman, J. Amer. Ceram. Soc., 23. 343 (1940).

8. C. C. Бацанов, ЖСХ, 8, 376 (1967).

3

2

9. В. В. Тарасов, Новые вопросы физики стекла, Госстройиздат, М., 1959.