

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.112.6:532.13

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ И
 ПРОДУКТОВ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ
 $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Sr, Ba$)

Н. Б. КНЯЗЯН и В. Д. ХАЛИЛИЕВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VII 1979

Методом ИК спектроскопического и рентгенофазового анализов исследованы стекла и продукты их кристаллизации систем $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Sr, Ba$). Показано, что во всем интервале вводимых концентраций фторидов происходят координационные переходы $[BO_4] \rightarrow [BO_3]$.

Структура исследованных стекол строится, главным образом, из $B_3O_6^{3-}$, $B_2O_5^{4-}$, $B_4O_7^{2-}$ группировок, химически подобных группировкам кристаллических соединений, выпадающих при кристаллизации стекол.

Рис. 5, библиограф. ссылки 8.

Стеклообразование и некоторые физико-химические свойства стекол систем $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Mg, Ca, Sr, Ba$) приведены в работе [1]. С целью выяснения структурных особенностей в настоящей работе стекла были исследованы методом ИК спектроскопии, а методом рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов идентифицированы продукты их кристаллизации.

Экспериментальная часть

Варка стекол производилась в стеклоглеродных тиглях в атмосфере аргона при $1050-1100^\circ$ в течение 1 часа. Компоненты вводились в шихту в виде реактивных материалов марок «х. ч.» и «ос. ч.».

ИК спектроскопическое исследование стекол и продуктов их кристаллизации проводилось на приборе UR-20 в диапазоне $1700-400\text{ см}^{-1}$. 4 мг измельченного вещества запрессовывалось в 700 мг КВг. Скорость съемки для стекол составляла $64\text{ см}^{-1}/\text{мин}$, а для продуктов кристаллизации— $160\text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

Рентгеновские исследования проводились по порошковому методу на дифрактометрах ДРОН-1,5 и УРС-50Н. В работе использовалось медное излучение ($\lambda=1,542\text{Å}$), отфильтрованное через Ni-фильтр. Скорость счетчика составляла $2^\circ/\text{мин}$.

Обсуждение результатов

Спектры поглощения стекол и продуктов их кристаллизации представлены на рис. 1—4. Они содержат ряд полос в интервале $1500\text{—}1100$, $1100\text{—}700$ и $700\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Полосы 1350 , 1220 см^{-1} вместе с полосой в области 700 см^{-1} относятся к проявлению колебаний связей В—О в треугольниках $[\text{VO}_3]$. Полосы 1040 , 950 см^{-1} соответствуют колебаниям связей В—О в тетраэдрах $[\text{VO}_4]$. Область $700\text{—}400\text{ см}^{-1}$ связана с проявлением деформационных колебаний В—О в группах $[\text{VO}_3]$ и $[\text{VO}_4]$ [2].

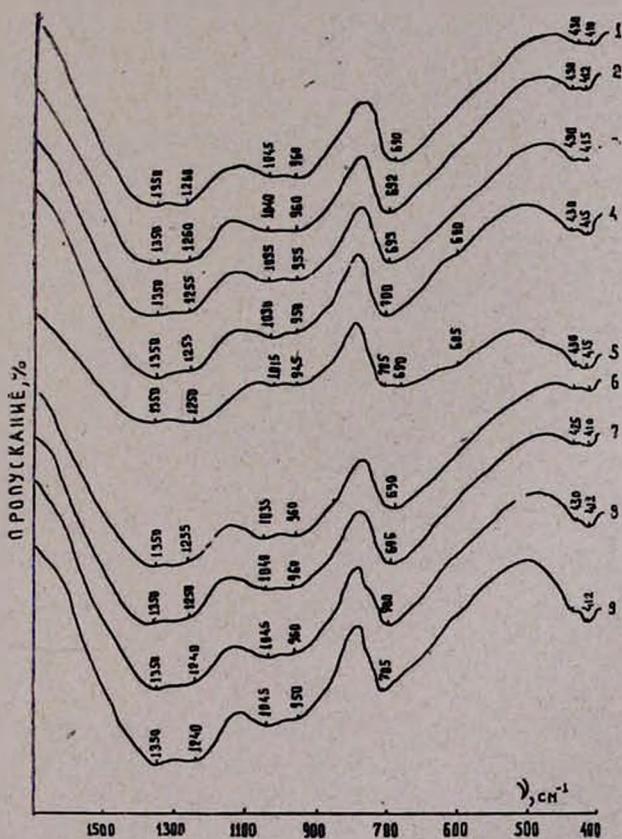


Рис. 1. ИК спектры поглощения стекол в системах $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{—RF}_2$ ($R=\text{Mg, Ca}$):
 1 — ZnB_2O_4 , 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30 мол. % MgF_2 ; 6 — 5, 7 — 10,
 8 — 20, 9 — 30 мол. % CaF_2 .

Из сравнительного анализа спектров поглощения видно, что с увеличением содержания RF_2 в составе стекол наиболее существенные из-

менения происходят в области $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (уменьшается общая интенсивность полос) и $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (усиливается поглощение с максимумом при 410 см^{-1}). Следовательно, уменьшение поглощения в области $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$ служит доказательством уменьшения количества тетраэдров $[\text{VO}_4]$ в стекле за счет образования группировок, состоящих из $[\text{VO}_3]$ треугольников. Координационные переходы $[\text{VO}_4] \rightarrow [\text{VO}_3]$ происходят во всем интервале вводимых фторидов.

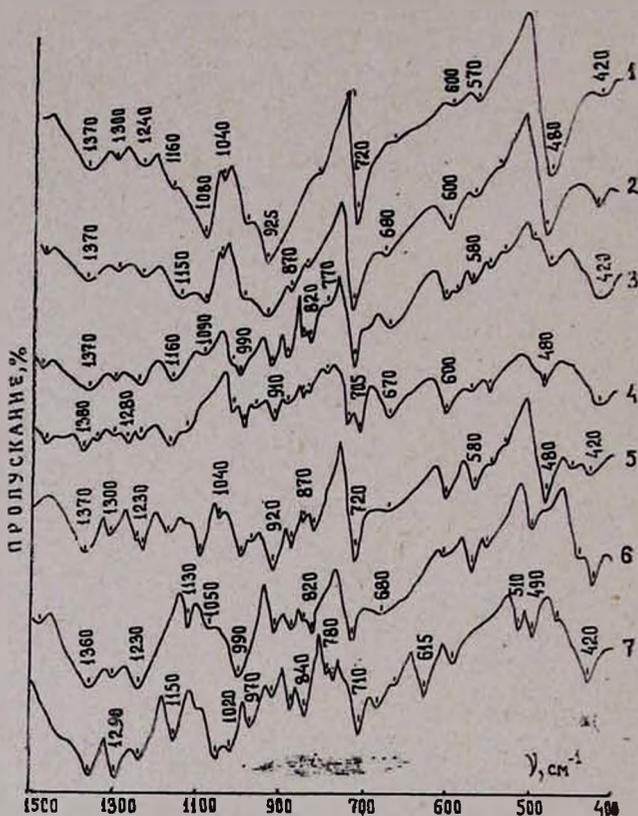


Рис. 2. ИК спектры поглощения продуктов кристаллизации стекол в системах $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{--RF}_2$ ($R = \text{Mg}, \text{Ca}$): 1 — ZnB_2O_4 , 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30 мол. % MgF_2 ; 5 — 10, 6 — 20, 7 — 30 мол. % CaF_2 .

Сопоставление спектров продуктов кристаллизации стекол, содержащих в структуре $[\text{VO}_3]$ и $[\text{VO}_4]$ структурные единицы [3], со спектрами исходных стекол показывает их сходство. Это указывает на то, что в стекле имеются группировки, химически подобные таковым соответствующих кристаллических соединений, т. е. существование бора в двух различных координационных состояниях.

При кристаллизации стекол, содержащих до 20 мол. % RF_2 , основной кристаллической фазой является $\beta\text{-ZnB}_2\text{O}_4$ (рис. 2, 4, кр. 1, 2), имеющий полосы поглощения $1160, 1080, 920, 720, 480\text{ см}^{-1}$ [3]. Структура кристаллического метабората цинка состоит из четырех тетраэдрических

[B_6O_{18}] или соответственно шести тетраэдрических [B_4O_{12}] колец [4]. Дальнейшее увеличение содержания фторидов приводит к появлению в продуктах кристаллизации стекол следующих фаз (рис. 5):

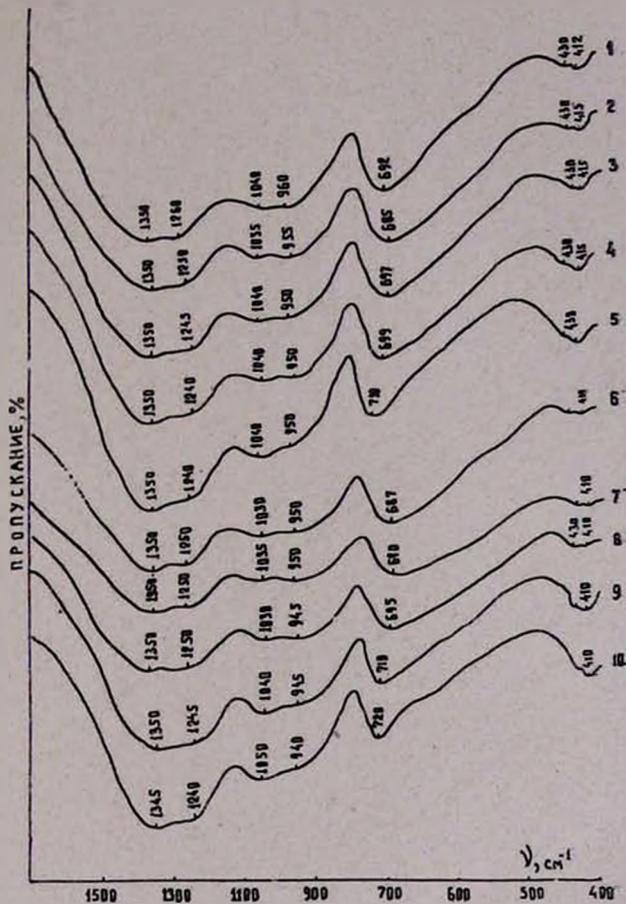


Рис. 3. ИК спектры поглощения стекол в системах $ZnB_2O_4-RF_2$ ($R=Sr, Ba$):
 1 — ZnB_2O_4 , 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30 мол. % SrF_2 ; 6 — 5, 7 — 10, 8 — 20,
 9 — 30, 10 — 40 мол. % BaF_2 .

$\alpha BaO \cdot B_2O_3$ — (рис. 4, кр. 9, 10) характерные полосы поглощения — 1370, 1250, 960, 720, 405 cm^{-1} [5], d — 6,54; 5,98; 3,61; 3,32 А (рис. 5, кр. 1) [6].

$SrO \cdot 2B_2O_3$ — (рис. 4, кр. 3) 1450, 1240, 1140, 1040, 770, 620, 500 cm^{-1} [5], d — 5,36; 2,78; 2,73; 2,65; 2,01 А (рис. 5, кр. 2) [6].

$2CaO \cdot B_2O_3$ — (рис. 2, кр. 6, 7) 1370, 1240, 1160, 1000, 720, 670, 480 cm^{-1} [3], d — 6,59; 6,39; 5,62; 3,46; 3,01 А (рис. 5, кр. 3) [6].

$2MgO \cdot B_2O_3$ — (рис. 2, кр. 3, 4) 1370, 1300, 1250, 1150, 1050, 990, 710, 600, 500 cm^{-1} [7], d — 8,94; 5,96; 4,47; 2,88; 2,58; 2,53 А (рис. 5, кр. 4) [6].

Структурный каркас данных соединений строится из борокислородных треугольников, а в случае $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ —из $[\text{BO}_3]$ треугольников и $[\text{BO}_4]$ тетраэдров.

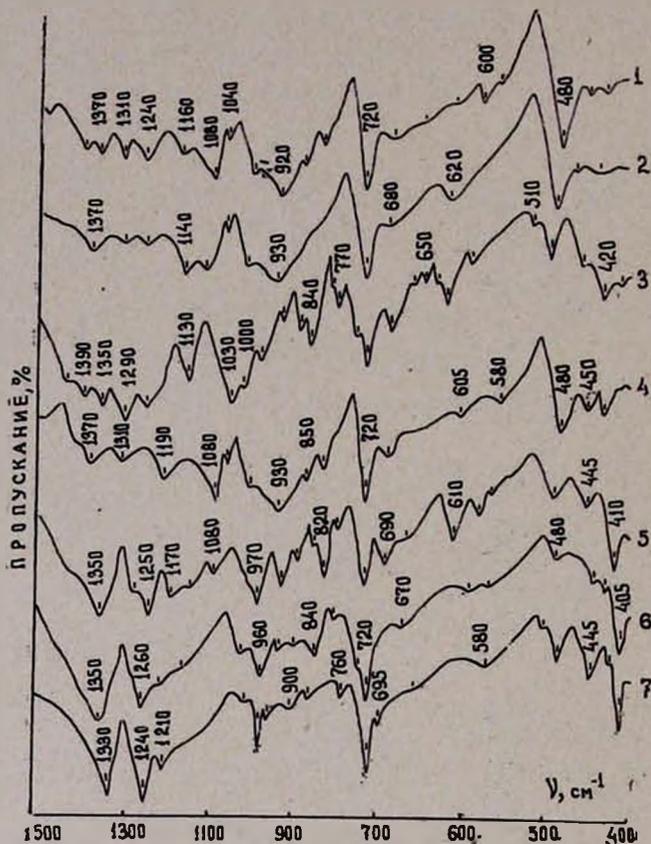


Рис. 4. ИК спектры поглощения продуктов кристаллизации стекол в системах $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{—RF}_2$ ($R = \text{Sr}, \text{Ba}$): 1—10, 2—20, 3—30 мол. % SrF_2 , 4—10, 5—20, 6—30, 7—40 мол. % BaF_2 .

Как показывают ИК спектры (рис. 1, кр. 1), при резком переохлаждении расплава ZnB_2O_4 , приводящем его в стеклообразное состояние, часть бора переходит в тригональную координацию. Введение фторидов щелочноземельных металлов в исходный метаборат цинка приводит к еще большему увеличению количества $[\text{BO}_3]$ группировок. Структура стекол, по-видимому, обусловлена сочетанием группировок $\text{V}_3\text{O}_6^{3-}$, $\text{V}_2\text{O}_4^{4-}$, $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$, химически подобных группировкам кристаллических соединений, входящих в состав продуктов кристаллизации стекол.

В спектрах стекол, содержащих MgF_2 , с увеличением фторида появляется плечо в области 600 см^{-1} , что связывается с проявлением колебаний группировок $\text{Mg}(\text{O},\text{F})_4^{2-}$, которые также могут участвовать в построении сетки стекла [8]. Катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , имеющие коор-

динационное окружение, равное 8, вероятно, не могут участвовать в построении сетки стекла.

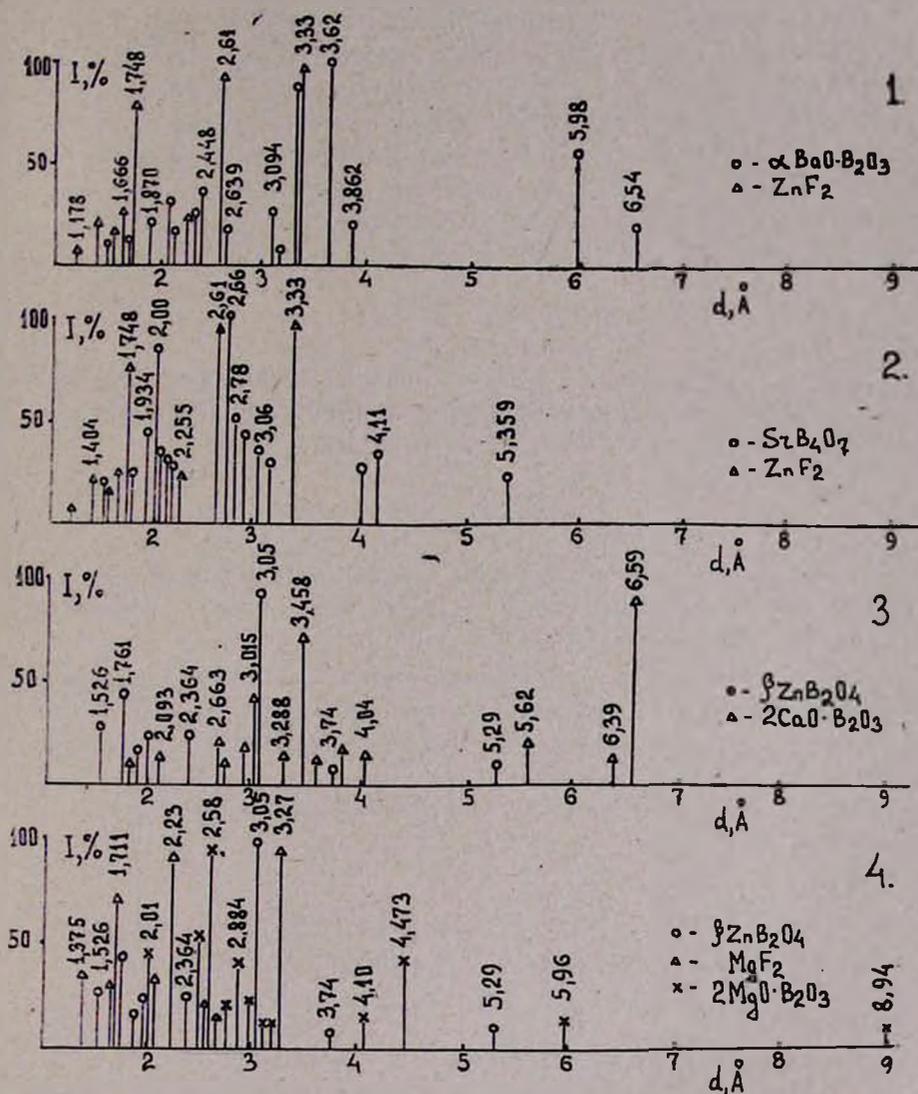


Рис. 5. Штрихрентгенограммы продуктов кристаллизации стекол состава, мол. %: 1 — ZnB₂O₄—60, BaF₂—40, \circ — α -BaO·B₂O₃, \triangle — ZnF₂; 2 — ZnB₂O₄—70, SrF₂—30, \circ — SrB₄O₇, \triangle — ZnF₂; 3 — ZnB₂O₄—70, CaF₂—30, \circ — β -ZnB₂O₄, \triangle — 2CaO·B₂O₃; 4 — ZnB₂O₄—70, MgF₂—30, \circ — β -ZnB₂O₄, \triangle — MgF₂, \square — 2MgO·B₂O₃.

Эквимолекулярная замена фторидов в составе стекол приводит к одинаковым изменениям в спектрах. Во всех случаях наблюдается смещение полосы поглощения в области 700 см⁻¹ в длинноволновую область, что связано с ослаблением связи В—О деформационных колебаний.

Спектры составов стекол, содержащих 20 мол. % RF_2 и выше, становятся менее размытыми, что указывает на появление в структуре стекла упорядоченных областей.

С увеличением концентрации фторидов в спектрах происходит практически «линейное» изменение интенсивностей полос поглощения, что связано с постепенным увеличением образующихся структурных единиц. По-видимому, увеличение концентрации щелочноземельных катионов приводит к увеличению сложных боратных группировок, колебания связей В—О которых определяют характер спектра. В структуре стекол формируются полианионы из борокислородных треугольников и тетраэдров $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, входящих в состав продуктов кристаллизации.

$\text{ZnB}_2\text{O}_4-\text{RF}_2$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ՄԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ
ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԻԿ ՍՊԵԿՏՐԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ և Վ. Գ. ԽԱԼԻԼԵՎ

Իկ սպեկտրային և ռենտգենակառուցվածքային եղանակներով հետազոտված են $\text{ZnB}_2\text{O}_4-\text{RF}_2$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) սիստեմի ապակիները և նրանց բյուրեղացման արդյունքները:

Ցույց է տրված, որ ֆտորիդների ավելացման ամբողջ միջակայքում տեղի են ունենում $[\text{BO}_4] \rightarrow [\text{BO}_3]$ կոորդինացիոն վերափոխություններ:

Հետազոտված ապակիների կառուցվածքը հիմնականապես կազմվում է $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ խմբերից, քիմիապես նմանօրինակ ապակիների բյուրեղացումից առաջացած միացությունների կառուցվածքային խմբերին:

IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF GLASSES AND THEIR CRYSTALLIZATION PRODUCTS IN $\text{ZnB}_2\text{O}_4-\text{RF}_2$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) SYSTEMS

N. B. KNYAZIAN and V. D. KHALILEV

Glasses and their crystallization products of $\text{ZnB}_2\text{O}_4-\text{RF}_2$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) systems have been investigated by means of IR spectroscopy and X-ray phase analysis. It has been shown that coordination transitions of $[\text{BO}_4] \rightarrow [\text{BO}_3]$ take place in the whole interval of introduced concentrations of fluorides. The structure of the glasses under investigation was composed mainly of $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ groupings chemically identical to those of crystalline compounds precipitated on crystallization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Б. Князян, В. Д. Халилев, *Физ. и хим. стекла*, 4, 625 (1978).
2. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол, под. ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской, Изд. «Химия», Л., 1974, стр. 123.
3. C. E. Weir, R. A. Schwoder, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 68A, 465 (1964).
4. P. Smith, S. Garcia-Blanco, L. Rivolt, *Z. Krist.*, 115, 460 (1961).
5. S. Block, A. Perloff, C. Weir, *Acta Cryst.*, 17, 314 (1964).
6. В. В. Кондратьева, Рентгеновский определитель боратов, Изд. «Недра», Л., 1969, стр. 248.
7. Y. Takeuchi, *Acta Cryst.*, 5, 574 (1952).
8. Р. М. Оганесян, В. Д. Халилев, В. И. Вахрамеев, Г. И. Журавлев, *Физ. и хим. стекла*, 2, 257 (1976).