

presence of small amounts of dimethylformamide process with high rate. An investigation of the influence of oxygen. Vinylacetate as well as imineoxyl type free radical on reaction rate indicates that this reaction is the chain-radical type one. The reaction has the complex order with respect both to persulfate and to DMF. The inhibition method employed proves that the chains are initiated by products of monomolecular homolysis of persulfate anion.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М. — Системы амин—перекись как источник свободных радикалов и своеобразных инициаторов радикальной полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук, Ереван ЕГУ, 1974, с. 12.
2. Гурвич Л. В. — Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации и сродство к электрону, Наука, М., 1974, с. 261.
3. Beylerian N. M., Khachatryan A. G. — J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1984, № 12 p. 1937.
4. Бейлерян Н. М., Хачатрян А. Г., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 7, с. 575.
5. Kolthoff, J., Miller J. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 3055.
6. Бейлерян Н. М., Согомонян Б. М., Чалтыкян О. А. — Кин. и кат., 1972, т. 13, вып. 5, с. 1131.
7. Чалтыкян О. А., Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1971, т. 12, вып. № 4, с. 1049.

Армянский химический журнал, т. 10, № 6, стр. 356—362 (1987 г.)

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37 : 666.112.6

### СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $MgB_2O_4-BaF_2-0,6CaF_2-0,4AlF_3$

Е. В. КУМКУМАДЖЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 IV 1986

Исследованы некоторые свойства стекол фторсодержащей боратной системы. Показано, что введение фторидов крупного и малого катионов способствует уплотнению упаковки структурных мотивов. Сделаны предложения о координационных состояниях бора, алюминия и возможности встраивания фтора в каркас кислородной сетки стекол.

Рис. 3, библиограф. ссылок 14.

Введение фтора в оксидные стекла сообщает им ряд новых свойств, которые недостижимы для чисто оксидных стекол. В боратных системах введение фтора способствует синтезу фторсодержащих стекол, сочетающих в себе легкоплавкость боратов и фторидов, совместно с высокими электроизоляционными, механическими и другими свойствами [1].

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбрана ранее не изученная бесщелочная фторсодержащая система на основе бора магния и фторидов элементов II—III групп периодической системы:  $MgB_2O_4—BaF_2—0,6CaF_2·0,4AlF_3$ . Эта система представляет собой интересный объект для исследования также с точки зрения познания новых проявлений природы стеклообразного состояния, отличающейся в структурно-химическом отношении от обычных кислородных стекол.

Синтез фторсодержащих боратных стекол связан со значительными трудностями из-за образования фторсодержащих летучих соединений бора. В связи с этим в качестве шихтного материала использовался предварительно синтезированный нами  $MgB_2O_4$ . Это позволило снизить потери при стеклообразовании с 4—5 масс. % (в случае использования  $MgO$ , и  $H_3BO_3$ ) до 0,8 масс. % в псевдобинарных системах, а в более сложных системах они не превышали 0,5 масс. %.

В литературе известен целый ряд противоречивых работ, посвященных синтезу  $MgB_2O_4$ . В работах [2, 3] авторы, исследуя систему  $MgO—B_2O_3$ , обнаружили метаборат и подробно охарактеризовали его. Температура никогруэнтного плавления  $MgB_2O_4$  равна  $988^\circ$ . Авторы серии работ по изучению боратов [4] отвергают существование метабората, вместе с тем они отмечают, что использование минерализатора  $H_2O$  делает синтез смеси  $Mg_2B_2O_5$  и  $MgB_4O_7$  (соотношение в смеси  $B_2O_3/MgO=1$ ) простым и легким.

Для синтеза метабората нами использованы реактивные материалы  $MgO$  и  $H_3BO_3$  марки «х. ч.». Синтез был произведен в корундовом тигле при  $900^\circ$  в течение 4 ч. Для уменьшения потерь бора в процессе синтеза тигель был снабжен крышкой. Шихта после синтеза уменьшалась в весе всего на 0,2—0,3 масс. % (с учетом потерь  $H_2O$ ), следовательно, валовый состав продукта синтеза практически соответствовал метаборату магния.

Варка стекол осуществлялась в корундовых тиглях при  $1100—1200^\circ$  в течение 60 мин. Стеклообразование определяли визуально отливкой расплава на холодную металлическую плиту, плотность стекол—гидростатическим взвешиванием образцов в толуоле ( $\Delta d=2 \text{ кг/м}^3$ ), дилатометрические свойства—на дилатометре ДКВ-4 ( $\Delta T_g = \pm 5^\circ$ ,  $\Delta \alpha = \pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ ), вязкость стекол в интервале  $10^8—10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}$  измерялась методом вдавливания ( $\Delta \lg \eta = \pm 0,06$ ).

Область стеклообразования располагается в следующих пределах концентраций вводимых компонентов (мол. %):  $MgB_2O_4—90 \div 30$ ,  $BaF_2—30 \div 70$  и  $0,6 CaF_2 \cdot 0,4 AlF_3—10 \div 60$ .

Изучение свойств стекол производилось по псевдобинарным разрезам  $MgB_2O_4—BaF_2$  (раз. I),  $MgB_2O_4—0,6 CaF_2 \cdot 0,4 AlF_3$  (II), а также по разрезу (III), где поддерживалось постоянное содержание окисла—стеклообразователя и производилась постепенная замена  $BaF_2$  на эквивалентные количества эвтектики. Эвтектическое соотношение  $CaF_2$  и  $AlF_3$  ( $T_{пл. эв.} \sim 828^\circ$ ) наряду с легкоплавкостью расплавов обеспечивает более широкую область стеклообразования по сравнению с чисто оксидными стеклами.

Как и следовало ожидать, по разрезам I и III с увеличением содержания в стекле  $\text{BaF}_2$  наблюдается резкое увеличение плотности. По разрезу II введение фторидов также приводит к увеличению плотности, однако угол наклона кривой зависимости плотность—состав меньше, чем в предыдущих случаях (рис. 1а). Для объяснения некоторых структурных явлений, связанных с изменением плотности, нами рассчитаны объемы, занимаемые атомами в одном  $\text{см}^3$  стекла. Использование значений молярного объема в этом случае было бы неверно, т. к. при эквивалентном замещении метабората на фториды имеет место неравноколичественное замещение атомов. В стекле, состоящем из  $n$ -компонентов, объем, занимаемый атомами в кубическом сантиметре стекла, равен:

$$V = \sum_{i=1}^n V_i = \sum_{i=1}^n \left( \frac{4}{3} \pi r_i^3 \cdot N \frac{X_i}{\sum_{i=1}^n X_i M_i} \cdot d \right),$$

где  $X_i$  — атомный процент каждого компонента  $i$ ,  $M_i$  — масса атома,  $r_i$  — радиус ионов,  $d$  — плотность стекла,  $N$  — число Авогадро ( $6,024 \cdot 10^{23}$ ).

Значения радиусов ионов каждого компонента взяты по Белову и Бокию [5]. На рис. 1б представлены зависимости этих расчетных величин от содержания фторидов. Введение  $\text{BaF}_2$  (раз. I и II) приводит к уменьшению занимаемого объема, т. е. к увеличению полостей в структурном каркасе стекла и уменьшению компактности упаковки. При этом с увеличением содержания  $\text{BaF}_2$  в стекле его влияние, связанное с изменением компактности упаковки, более существенно. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение плотности стекол по этим разрезам с увеличением содержания  $\text{BaF}_2$  происходит не за счет уплотнения упаковки структурных мотивов в стекле, а благодаря введению крупного и тяжелого катиона бария. Уплотнение серни стекол с фторидной эвтектикой связано с особой ролью алюминия в боратных стеклах, т. е. с присутствием ионов алюминия в стекле в виде тетраэдров  $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_4]$  [6], а также с введением двух видов ионов различных размеров ( $\text{Al}^{3+}$  — 0,57 Å;  $\text{Ca}^{2+}$  — 1,04 Å). Последнее способствует также более выгодному распределению ионов по пустотам в структурном каркасе и приводит к более оптимальной упаковке.

При рассмотрении зависимостей температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в интервале 20—300° и температуры стеклования ( $T_g$ ) от состава стекла видно, что ход кривых резко отличается друг от друга (рис. 2). Введение  $\text{BaF}_2$  по разрезу I приводит, в основном, к монотонному увеличению  $\alpha$ , а на графике  $T_g$ —состав появляется площадка. Первые добавки фторидной эвтектики (раз. II) увеличивают ТКЛР на 10 единиц. Дальнейшее введение до 35 мол. % не приводит к существенному изменению коэффициента расширения. При содержании 50—60 мол. % значения  $\alpha$  практически не меняются. При эквивалентной замене эвтектики на  $\text{BaF}_2$  до 30—35 мол. %  $\alpha$  увеличивается, далее величины ТКЛР снижаются. Изменения зависимостей температур

стеклования в некоторых своих аспектах аналогичны изменению  $\alpha$ . Наблюдающийся минимум  $T_g$  по разрезу III, вероятно, связан с образованием эвтектики, а увеличение температуры стеклования при выходе из эвтектической области объясняется увеличением содержания тугоплавкой составляющей  $BaF_2$  ( $T_{пл.}$  1300°). Поскольку термическое расширение в стеклах является весьма сложной функцией состава, а в данных стеклах оно зависит также и от координационной формы существования ионов в стекле, однозначная интерпретация взаимосвязи хода ТКЛР и  $T_g$  с изменением состава стекла затруднительна. Введение  $BaF_2$ , как уже было отмечено, приводит к образованию в структурном каркасе стекла больших полостей, т. е. к ослаблению связей частицами, слагающими стекло. Это предопределяет возможность перераспределения ионов в межкаркасном пространстве, которое приводит к более существенному росту ТКЛР и снижению  $T_g$  стекол, содержащих  $BaF_2$ . Несколько замедленный рост значений ТКЛР и снижение  $T_g$  стекол с высоким содержанием 0,6  $CaF_2$ ·0,4  $AlF_3$  объясняется, по-видимому, образованием в структурном каркасе стекол оксифторидных группировок, где фтор связан намного прочнее и имеет низкую подвижность.

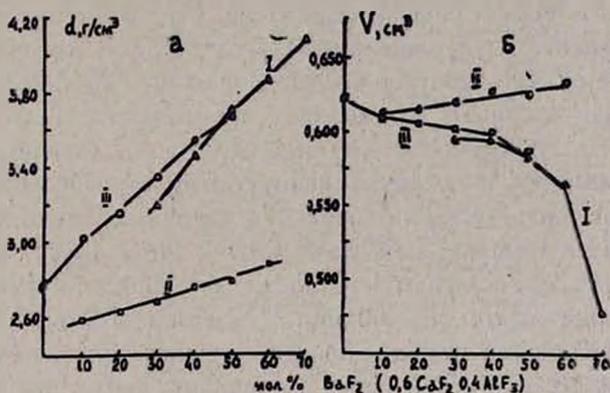


Рис. 1. Изменение плотности (а) и общего объема, занимаемого в 1 см<sup>3</sup> атомами стекла (б), в зависимости от содержания фторидов.

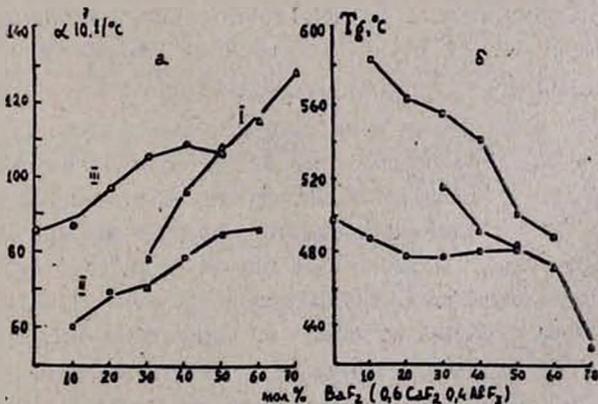


Рис. 2. Изменения  $\alpha$ -температурного коэффициента линейного расширения (а) и  $T_g$  — температуры стеклования (б) стекол от состава.

При изучении вязкости все исследованные стекла оказались очень «короткими», при изменении температуры на каждые  $10^\circ$  вязкость изменялась в среднем в 10 раз. Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры в изученных пределах ( $10^8$ — $10^{12}$  Па·с) оказались прямолинейными. С возрастанием в стеклах содержания фторида бария (раз. 1) вязкость снижается. Наиболее резкое понижение вязкости наблюдается при содержании 50—60 мол. %  $\text{BaF}_2$ . Изменение энергии активации вязкого течения ( $E_\eta$ ) симбатно изменению изоком. До 45—50 мол. % вводимого  $\text{BaF}_2$  происходит незначительное изменение  $E_\eta$ . Дальнейшее увеличение содержания  $\text{BaF}_2$  (60—70 мол. %) приводит к резкому уменьшению вязкости и  $E_\eta$ . Любопытен тот факт, что именно в этой области происходит тоже резкое увеличение свободного объема (рис. 16), способствующее не только перемещению атомов, но и одних слоев стекла относительно других. Высокие значения энтропии активации вязкого течения  $S_\eta = 0,8 \div 1,3$  кДж/моль·К указывают на то, что в этих стеклах каркас понижирован и сильно разрушен. Структура таких стекол цепочечно-молекулярная [7]. Однако высокие значения  $E_\eta$  (более 255 кДж/моль) указывают на то, что, помимо прочных мостиковых связей В—О—В, структурные полиэдры соединены друг с другом прочными связями немостикового характера [8]. Введение фторидной эвтектики приводит к уменьшению вязкости,  $E_\eta$  и  $S_\eta$  вязкого течения (рис. 36). В области составов с введением 40—60 мол. %  $0,6 \text{CaF}_2 \cdot 0,4 \text{AlF}_3$  изокомы и кривая энтропии выпрямляются. Такой ступенчатый (S-образный) ход изоком и энтропии активации (как в раз. 1) указывают, по-видимому, на ликвидационную структуру исследуемых стекол. В пользу этого рассуждения говорит и тот факт, что в двойных боратных системах с содержанием  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  до 20, 30 и 50 мол. % соответственно располагаются области расщепления [9]. Уменьшение  $S_\eta$  стекол, содержащих 40—60 мол. % фторидной эвтектики, свидетельствует об увеличении степени пространственной увязанности структурных групп в стекле, что в свою очередь указывает на образование в структурном каркасе большого количества разнородных группировок. Данные ЯМР и ИК спектроскопии аналогичных стекол [10—13] показали, что введение галогенидов не меняет в пределах точности эксперимента соотношения  $\text{VO}_3$  и  $\text{VO}_4$  группировок, а совместное введение фторидов крупного и малого катионов способствует образованию  $[\text{VO}_{1/2}\text{F}]$  и  $[\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4]$  группировок, которые вместе с группами  $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_6^{3-}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5^{4-}$  участвуют в построении сетки стекла. По-видимому, образование связей фтора с сеткой в исследуемых нами стеклах, вследствие появления фторсодержащих групп, резко снижает подвижность ионов фтора, что в свою очередь приводит к повышенным значениям вязкости и  $E_\eta$  стекол, содержащих 50—60 мол. % эвтектики. Образование в изучаемых стеклах октаэдрических групп  $[\text{Al}(\text{O}, \text{F})_6]$  маловероятно, т. к. наличие крупных катионов кальция способствует приобретению ионами  $\text{Al}^{3+}$  четверной координации [1]. Высокие значения энергии активации, более 270 кДж/моль, указывают на значительную прочность сочленения структурных полиэдров в стекле. Эквимолеку-

лярная замена фторидов как со стороны  $BaF_2$ , так и эвтектики, приводит к снижению вязкости и  $E\eta$  (рис. 3в). Таким образом, на кривых изоком и энергии активации вязкости образуются минимумы, которые совпадают с минимумом на кривой зависимости  $T_g$  от состава. В стеклах, обогащенных  $BaF_2$  и  $0,6CaF_2 \cdot 0,4 AlF_3$ , наблюдается возрастание значений вязкости и  $E\eta$ . Образование эвтектической области доказывает и то обстоятельство, что стекла, лежащие в данной области составов, наиболее устойчивы к кристаллизации. Увеличение  $S\eta$  до  $\sim 1,0$  кДж/моль  $\cdot$  К с введением  $BaF_2$  связано с уменьшением числа ковалентно обобщенных вершин структурных полиэдров, а высокие значения  $E\eta$   $250 \div 280$  кДж/моль указывают, вероятно, на существование электростатических сил [8, 4] между структурными полиэдрами, кроме прочных «мостиковых» связей.

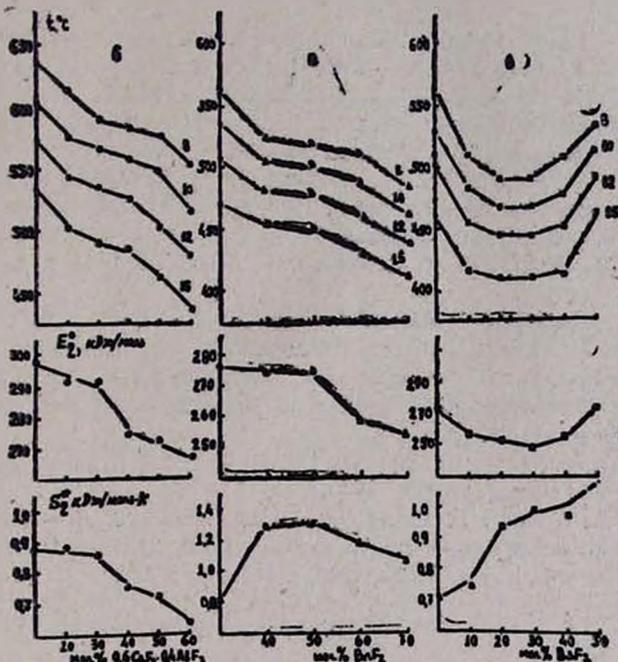


Рис. 3. Вязкость ( $lg \eta = 15, 12, 10, 8$ ) и энергетические параметры вязкого течения ( $E\eta, S\eta$ ) стекол по разрезам: а —  $MgB_2O_4-BaF_2$ , б —  $MgB_2O_4-0,6CaF_2 \cdot 0,4AlF_3$ , в —  $MgB_2O_4-50$  мол. %.

**ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՈՒՄԻՐԸ ԵՎ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ  
 $MgB_2O_4-BaF_2-0,6CaF_2 \cdot 0,4AlF_3$  ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ**

Ե. Վ. ԿՈՒՄԿՈՒՄԱԶՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՑԱԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ֆտոր պարունակող բորատային սիստեմի ապակիների որոշ հատկությունները: Ցույց է տրված, որ մեծ և փոքր կատիոնների ֆտորիդների ներմուծումը նպաստում է կառուցվածքային մոտիվների դասավորման խտացմանը: Արված են ենթադրություններ բորի, ալյումինիումի կորդինացիոն վիճակների և ապակիների թթվածնային ցանցի կարկասում ֆտորի ներդրման հնարավորության վերաբերյալ:

# A STUDY OF GLASSFORMATION AND SOME PROPERTIES OF $MgB_2O_4-BaF_2-0,6CaF_2 \cdot 0,4AlF_3$ GLASSES

E. V. KUMKUMAJIAN, and N. B. KNIAZIAN

Some properties of fluorine contained borate glasses have been studied. It has been shown that introduction of large and small cations increases the packing density of structural units. Some assumptions on the coordination status of boron and aluminium, as well as on the possibility of fluorine insertion into the oxygen nets of glasses have been made.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аннен А. А. — Химия стекла, Л., Химия, 1974, с. 352.
2. Торопов Н. А., Коновалов П. Ф. — ЖФХ, 1940, т. 8, с. 14.
3. Davis H. M., Knighy M. A. — J. Am. Ceram. Soc., 1954, vol. 4, p. 28.
4. Изучение высокотемпературных боратов. Под ред. Николаева А. В., М., 1970, с. 288.
5. Бокш Г. Б. — Введение в кристаллохимию, МГУ, 1974.
6. Oganessian R. M., Knjazian N. B., Torolan V. P., Kostanian K. A. — XIII International Congress on Glas Hamburg, 1983, p. 130.
7. Немцов С. В. — В кн. «Стеклообразное состояние». М.—Л., Наука, 1965, с. 64—68.
8. Немцов С. В., Шмаков Л. К. — Неорг. мат., АН СССР 1968, т. 4, № 2, с. 2166—2170.
9. Levin E. M., Block S. — J. Am. Ceram. Soc., 1957, vol. 40, p. 95.
10. Kostanian K. A., Khalilev V. D., Oganessian R. M., Knjazian N. B., Torolan V. P., Tariakov V. P. — J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 38—39, p. 153—158.
11. Bray P. J., Feller S. A., Jellison G. E., Van V. H. — J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 38—39, p. 93—98.
12. Брей Дж., Харрис Н. А., Бухольц Ф., Гейсбергер А. Е. В кн. «Стеклообразное состояние», Л., Наука, 1983, с. 55—61.
13. Воилов В. А., Воилов Е. А., Бузник В. М., Халилев В. Д. — Исследование кислородных фторсодержащих стекол методом ЯМР, Красноярск, 1984, с. 40.
14. Князян Н. Б. — Физ. и хим. стекла, 1985, т. 11, № 1, с. 625.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 362—371 (1987 г.)

УДК 543.42.062 : 546.882

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МОЛИБДОНИОБИЕВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

А. А. КАРАПЕТЯН и Ф. В. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XII 1985

Светопоглощение ацетонового раствора продукта внешнесферного взаимодействия молибдониобиевой гетерополикислоты (МНК) с основным красителем метиленовым голубым (МГ) использовано для установления оптимальных условий получения МНК,