

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.113.1816:536.41

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМ  
 $Ba(PO_3)_2-Na_2S(Na_2O)$  И  $Ba(PO_3)_2-Na_2S-RF_2$

Н. М. АРУТЮНЯН, А. А. МАРГАРЯН и В. Д. ХАЛИЛЕВ

Лаборатория особо прозрачных стекол ГОИ им. С. И. Вавилова, Ереван

Поступило 30 XI 1979

Приведены области стеклообразования и данные физико-химических исследований: ИК спектры, плотности, показатели преломления, кристаллизационные способности тиофосфатных и тиофторфосфатных стекол. Сделан вывод, что сера входит в составляющую часть анионной группировки строения стекла.

Рис. 4, библиографические ссылки 7.

Стекла, полученные на основе фосфатных и фторфосфатных систем, представляют большой интерес благодаря своим оригинальным оптическим и спектральным свойствам [1, 2]. Серусодержащие стекла обладают повышенной прозрачностью в инфракрасной области спектра [3].

Цель данной работы — получение и некоторые физико-химические исследования свойств стекол в системах  $Ba(PO_3)_2-Na_2S(Na_2O)$  и  $Ba(PO_3)_2-Na_2S-RF_2$  (где  $R=Mg, Ca, Ba$ ).

Выбор компонента  $Na_2S$  связан с его высокой термической устойчивостью [4].

Варка стекол осуществлялась в стеклоуглеродных и корундовых тиглях при  $1100-1150^\circ$  в атмосфере сухого аргона в течение 30—60 мин. в количестве 10—15 г. Применялись реактивы марки «х. ч.» и «ос. ч.».

Плотность стекол определяли пикнометрически (точность до  $\pm 0,0001$  г/см<sup>3</sup>), показатель преломления — иммерсионным методом на микроскопе МИН-8 (точность до  $\pm 0,0003$ ). ИК спектры стекол получены на приборе UR-20 в диапазоне  $400-1600$  см<sup>-1</sup> (4 мг измельченного стекла запрессовано в 700 мг KBr). Скорость сканирования составляла  $64$  см<sup>-1</sup> · мин<sup>-1</sup>. Кристаллизационная способность стекла определялась визуально-политермическим методом в графитовых лодочках, в градиентной печи в атмосфере аргона в течение 30 мин.



## Обсуждение результатов

Изучение стеклообразования в системах  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$  (рис. 1) показало, что с увеличением ионного радиуса, вводимого с фторидом катиона, область стеклообразования уменьшается. Введение фторидов в стеклообразный  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  приводит к образованию пирофосфатных и различных металлофторидных структурных единиц. В системах  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$  большую область стеклообразования имеют стекла с  $\text{MgF}_2$  (рис. 1). Это связано с образованием анионных группировок  $[\text{MgF}_4]$ ,  $[\text{MgF}_6]$ , которые также могут участвовать в построении сетки стекла.

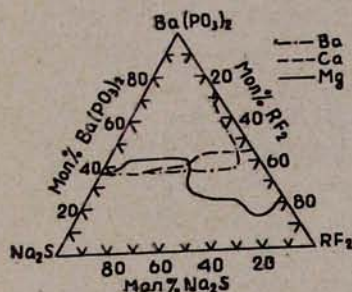


Рис. 1. Области стеклообразования в системах  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$ .

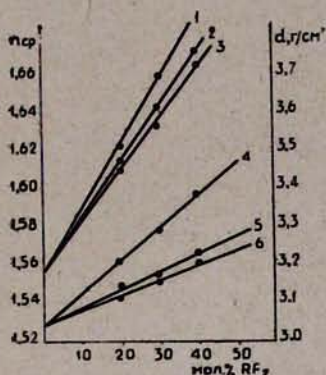


Рис. 2. Зависимости показателей преломления ( $n$  — 1, 2, 3) и плотностей ( $d$  — 4, 5, 6) стекол системы  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$  по разрезу  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 = 50$  мол. %.

Кристаллизационная способность (КС) изученных стекол с ростом содержания  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{RF}_2$  увеличивается из-за упорядочения элементов симметрии структурных мотивов в каркасе стекла [5]. Отметим, что в псевдобинарных системах  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) кислородсодержащие стекла по сравнению с серусодержащими обладают повышенной КС.

На рис. 2а, 2в представлены зависимости изменения плотности и показателя преломления системы  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$  от состава по разрезу  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 = 50$  мол. %. Как видим, введение фторидов щелочноземельных металлов приводит к увеличению плотности и показателя преломления этих стекол. Стекла, содержащие  $\text{MgF}_2$ , имеют наименьшие значения  $n_{\text{ср}}$  и  $d$ . Указанные значения уменьшаются в ряду  $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{MgF}_2$ .

Увеличение  $n_{\text{ср}}$  и  $d$ , по-видимому, связано с заменой серусоставляющей стекла на фториды щелочноземельных металлов, светопреломление и молекулярный вес которых имеют более высокие значения. При этом большое влияние оказывают катионы, вводимые с фторидами щелочноземельных металлов.



Эмпирическое описание валентных колебаний, а также результаты расчета форм колебаний цепи  $[(\text{PO}_3)_2]_n$  в метафосфате бария [6] показывают, что интервалы частот 1310—1260, 1160—1060, 1020—870 и 770—670  $\text{см}^{-1}$  принадлежат колебаниям групп  $\nu_{as} \overline{\text{OP}}\overline{\text{O}}$ ,  $\nu_s \overline{\text{OP}}\overline{\text{O}}$ ,  $\nu_{as} \text{POP}$ ,  $\nu_s \text{POP}$ , соответственно. ИК спектр стеклообразного  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  сохраняет вышеприведенные характерные полосы поглощения [1]. Введение и дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) в составе стекол существенным образом меняет структуру стеклообразного  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ , что отчетливо видно из ИК спектров стекол, приведенных на рис. 3.

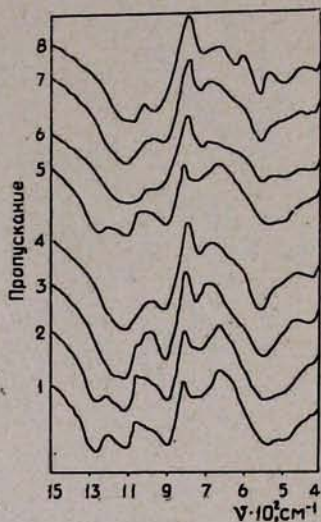


Рис. 3. ИК спектры стекол систем  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{O}$  (1—4);  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S}$  (5—8).

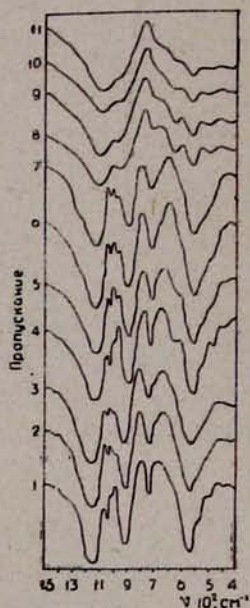


Рис. 4. ИК спектры стекол системы  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$  по разрезу  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2=50$  мол. %.  $\text{MgF}_2$ : 1—20, 2—30, 3—40 мол. %;  $\text{CaF}_2$ : 4—10, 5—20, 6—30, 7—40 мол. %;  $\text{BaF}_2$ : 8—10, 9—20, 10—30, 11—40 мол. %.

Исчезновение полосы поглощения 1265—1260  $\text{см}^{-1}$  в спектрах как серусодержащих, так и чисто оксидных стекол, говорит о разрыве цепи  $(\text{PO}_3)_n$  в структуре стекол. Схожесть форм спектров стекол в системах с  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  указывает на образование, главным образом, одинаковых анионных групп в структурном каркасе стекол.

В ИК спектре с максимальным количеством  $\text{Na}_2\text{O}$ —40 мол. % (рис. 3, кр.4) проявляются полосы поглощения с частотами 1115—1110, 980, 915—910, 730—725, 560—555  $\text{см}^{-1}$ , которые дают основание предположить существование пиррофосфатных анионов  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ .

Отметим, что эти частоты соответствуют колебаниям групп  $\nu_{as} \text{PO}_3$ ,  $\nu_s \text{PO}_3$ ,  $\nu_{as} \text{POP}$ ,  $\nu_s \text{POP}$ ,  $\delta_{as} \text{PO}_3$  иона  $\text{P}_2\text{O}_7$  [6, 7].



На ИК спектрах серусодержащих стекол происходит смещение полос валентных колебаний анионных групп по сравнению с спектрами чисто кислородных стекол (1120—1070, 965—960, 720—715  $\text{см}^{-1}$ ) и появляются новые полосы с частотами 630—625 и 500  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3, кр. 8). По-видимому, сера, введенная в виде  $\text{Na}_2\text{S}$ , не улетучивается в процессе стеклообразования, а входит в состав нового анионного фрагмента, что приводит к существенному изменению ИК спектров данных стекол.

Рассмотрение спектров стекол тройных систем  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$  (рис. 4) с постоянным содержанием  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2=50$  мол. % показывает, что отсутствие полосы 1265  $\text{см}^{-1}$ , служащей качественной оценкой содержания в структуре стекла метафосфатных группировок, а также изменение интенсивности полосы 1170  $\text{см}^{-1}$  говорит о том, что структура стекол, содержащих 50 мол. % и менее  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ , состоит только из пирофосфатных и различных металлофторидных структурных единиц.

При уменьшении содержания  $\text{RF}_2$  и увеличении  $\text{Na}_2\text{S}$  в составе стекла основные изменения в спектрах происходят в интервале 700—400  $\text{см}^{-1}$ , что характерно для колебаний группировок типа  $[\text{MeOF}_6]^{4-}$  и структурных серусодержащих анионных фрагментов.

В стеклах, содержащих 20 мол. % и более  $\text{Na}_2\text{S}$ , появляется полоса в области 500  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой увеличивается с увеличением содержания серы в стекле.

$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S} (\text{Na}_2\text{O})$  եւ  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$   
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՅԻԶԻԿՈՒՔԻ ՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Վ. Դ. ԽԱԼԻԵՎ

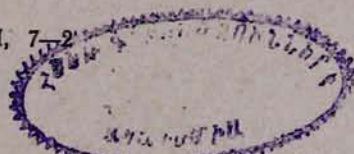
Ուսումնասիրվել է թիոֆոսֆատային և թիոֆտորֆոսֆատային ապակիների ապակեզոյացման տիրույթը և շահվել ֆիզիկո-քիմիական մի քանի հատկություններ (ԻԿ սպեկտրոսկոպիա, խտություն, բեկման ցուցիչ և բյուրեղացման ընդունակություն):

Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ հետազոտվող սիստեմներում ձժումբը ապակու բաղադրության մեջ է մտնում անիոնային խմբավորումների ձևով:

A PHYSICO CHEMICAL STUDY OF GLASSES OF  
 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S}(\text{Na}_2\text{O})$  AND  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$  SYSTEMS

N. M. ARUTYUNIAN, A. A. MARGARIAN and V. D. KHALILEV

The glass formation regions of thiophosphate and thiofluorophosphate glasses have been determined and certain physico-chemical pro-



erties (IR spectra, density, refraction index and crystallization ability) measured. It has been concluded that in the investigated systems sulphur is involved in the glass composition as a part of the anion moiety.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Свойства и разработка новых оптических стекол, Сб. трудов, посвященных памяти проф. К. С. Евстропьева, 1977.
2. Г. П. Николина, В. Д. Халиев, Тезисы научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1972, стр. 50.
3. Z. A. Savage, S. Nielsen, VII Congr. of Glass, № 105. 307 (1965).
4. Справочник химика, «Основные свойства неорганич. и органич. соединений», Изд. «Химия», 1964.
5. Г. Т. Петровский, Оптическое стекло, Тр. ГОИ, Изд. «Машиностроение», Л., 34, вып. 170, 1972.
6. А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатьев, Колебательные спектры сложных окислов, Изд. «Наука», Л., 1975.
7. Э. В. Полегаев, Колебательные спектры и строение анионов кристаллических метафосфатов, Сообщ. 2, Изв. АН КазССР, сер. хим., № 5, 1968.