

УДК 546.185.65:54.022

Стругач Л. С., Сергеева Н. М., Соклаков А. И.,
Кузьменков М. И., Печковский В. В.ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СТЕКЛОБРАЗНЫХ ФОСФАТОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Технические характеристики фосфатных стекол, содержащих редкоземельные металлы, определяются их химическим составом и строением. Обычно используют стекла с соотношением $P_2O_5 : Ln_2O_3$ от 5 (ультрафосфатные стекла) до 3 (полифосфатные стекла). Представляло интерес исследовать строение стеклообразных поли- и ультрафосфатов р.з.м. и сравнить полученные результаты с известными структурными данными для кристаллических фосфатов р.з.м.

Согласно [1–3], ультрафосфаты LnP_3O_{14} кристаллизуются в трех структурных типах: двух моноклинных, характерных для La–Tb и Tb–Lu соответственно, и орторомбическом – для Dy, Ho, Er и Y. Полифосфаты $Ln(PO_3)_3$ обычно получают в двух структурных типах: орторомбическом для La–Gd и моноклинном для Tb–Lu [4, 5].

В данной работе рентгеновским и ИК спектроскопическими методами исследовали строение стеклообразных полифосфатов лантана, неодима, гадолиния и эрбия и ультрафосфатов неодима, гадолиния, эрбия и лютеция. Стеклообразный ультрафосфат лантана исследовали ранее [6], стеклообразный метафосфат лютеция получить не удалось.

Стеклообразные полифосфаты редкоземельных металлов получали плавлением кристаллических полифосфатов $Ln(PO_3)_3$ (Ln – La, Nd, Gd, Er) при 1240, 1340, 1500 и 1540° С соответственно. Стеклообразные ультрафосфаты Nd, Gd, Er и Lu синтезировали нагреванием смеси оксида р.з.м. и фосфорной кислоты с соотношением $Ln_2O_3 : P_2O_5 = 1 : 10$ при 1300, 1370, 1420 и 1540° С соответственно. Расплавы отливали на металлическую плиту, полученные стекла измельчали и использовали для исследований.

Строение стеклообразных поли- и ультрафосфатов р.з.м. изучали рентгенографическим методом построения кривых радиального распределения атомной плотности. Кривые интенсивности рассеяния получали с помощью аппарата ДРОН-2 на отфильтрованном Си-излучении в области углов 2θ от 5 до 120° с интервалом 1° по точкам. Кривые радиального распределения атомной плотности рассчитывали на ЭВМ БЭСМ-6 (в области от 0 до 6 Å) с шагом интегрирования 0,1 Å. Межатомные расстояния определяли с точностью 0,01 Å.

ИК спектры поглощения стекловидных поли- и ультрафосфатов р.з.м. записывали на спектрофотометрах UR-20 и Spесord в области 400–4000 cm^{-1} . Образцы готовили прессованием с KBr, концентрация вещества в таблетке составляла 0,8–1,0%. Погрешность определения волновых чисел – 3–5 cm^{-1} .

Для определения средней степени полимеризации линейных фосфатов р.з.м. использовали методы гель-хроматографии и потенциометрического титрования. Хроматографирование растворов полифосфатов натрия или аммония, полученных обработкой полифосфатов р.з.м. сульфидными растворами, проводили на колонке размером 2,2×102 cm^2 , заполненной сефадексом G-25 (крупнозернистый) с использованием 0,1 M KCl в качестве элюента для отделения сульфида. В отобранных фракциях определяли среднюю степень полимеризации полифосфатов по формуле $n = 2P_{общ}/P_k$, где $P_{общ}$ – общее содержание фосфора во фракции, P_k – содержание фосфора в концевых группах.

Кривые радиального распределения атомной плотности в полифосфатах р.з.м. (рис. 1) можно разделить на две группы: к первой группе относятся $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$, у которых кривые заметно различаются, ко второй группе — $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$, у которых эти кривые подобны. Во всех случаях первый максимум интенсивности, соответствующий расстоянию P—O в тетраэдре PO_4 , приходится на 1,30 Å, что несколько меньше среднего расстояния P—O в кристаллических фосфатах (1,40 Å). Уменьшение расстояния P—O в тетраэдре PO_4 в стеклообразных фосфатах, по-видимому, обусловлено перераспределением химических связей — увеличением степени их ковалентности в стекле при сохранении тех же связей [7, с. 16]. Второй максимум интенсивности, соответствующий расстоя-

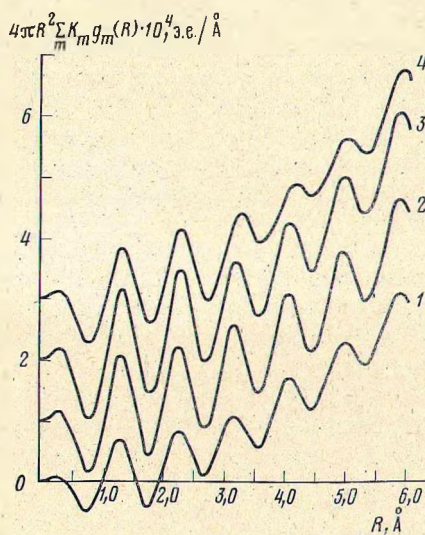


Рис. 1. Кривые радиального распределения атомной плотности стеклообразных полифосфатов (1 — La, 2 — Nd, 3 — Gd, 4 — Er)

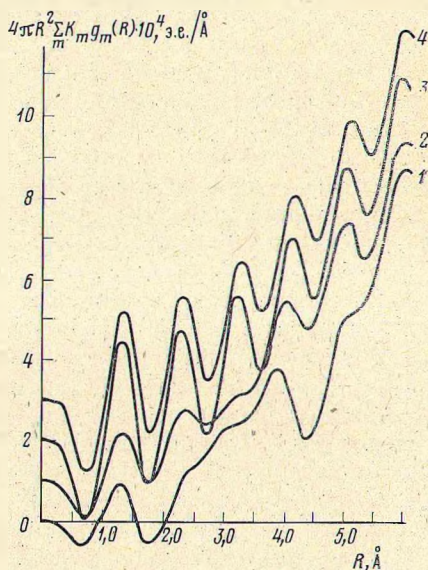


Рис. 2. Кривые радиального распределения атомной плотности стеклообразных ультрафосфатов (1 — Nd, 2 — Gd, 3 — Er, 4 — Lu)

нию O—O в тетраэдре PO_4 , приходится на 2,30 Å, что несколько больше среднего расстояния O—O (2,12 Å) в правильном тетраэдре PO_4 при значении P—O, равном 1,30 Å.

Кратчайшее расстояние катион—катион постепенно увеличивается в ряду полифосфатов La—Er от 3,60 до 4,10 Å, в том же направлении от La к Er уменьшается искажение в тетраэдрах PO_4 и полиэдрах р.з.м.: в полифосфате лантана координационные полиэдры атомов фосфора и лантана искажены сильнее всего, в полифосфате неодима фосфатные группы почти не подвергаются искажению, а полиэдры атомов неодима искажены значительно меньше — отчетливо проявляется максимум атомной плотности, соответствующий расстоянию 5,00 Å между атомами неодима; в полифосфатах гадолиния и эрбия координационные полиэдры более правильные. По сравнению с ультрафосфатом лантана [6] катионные полиэдры в полифосфате лантана искажены значительно сильнее. Расстояние La—La в ультрафосфате лантана не меняется при повышении температуры синтеза до 1540° С. В случае полифосфата лантана вместо отчетливого максимума, соответствующего расстоянию La—La, на кривой радиального распределения атомной плотности при 5,00 Å имеет место плавный перегиб, что свидетельствует о нарушении ближнего порядка в структуре стекла.

Кривые радиального распределения атомной плотности во всех изученных ультрафосфатах р.з.м. подобны (рис. 2), что, по-видимому, обусловлено большей общностью структур ультрафосфатных стекол по сравнению с полифосфатными. Расположение максимумов интенсивности на кривых распределения соответствует следующим расстояниям: 1,30; 2,24—2,26;

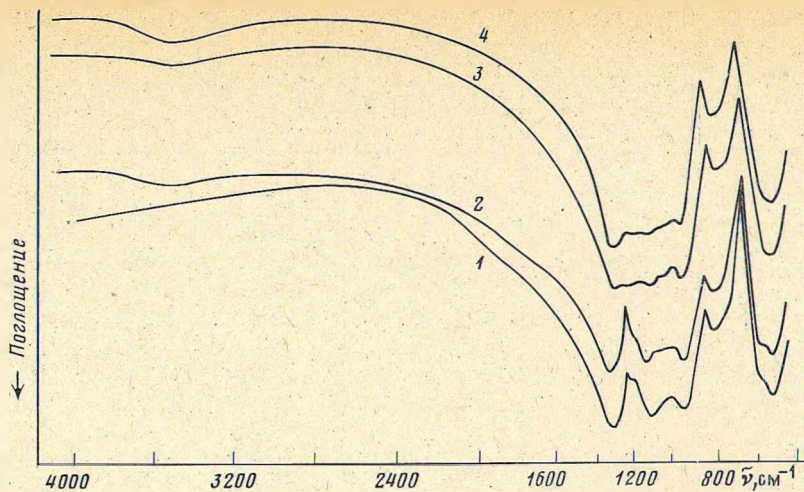


Рис. 3. ИК спектры стеклообразных полифосфатов (1 — La, 2 — Nd, 3 — Gd, 4 — Er)

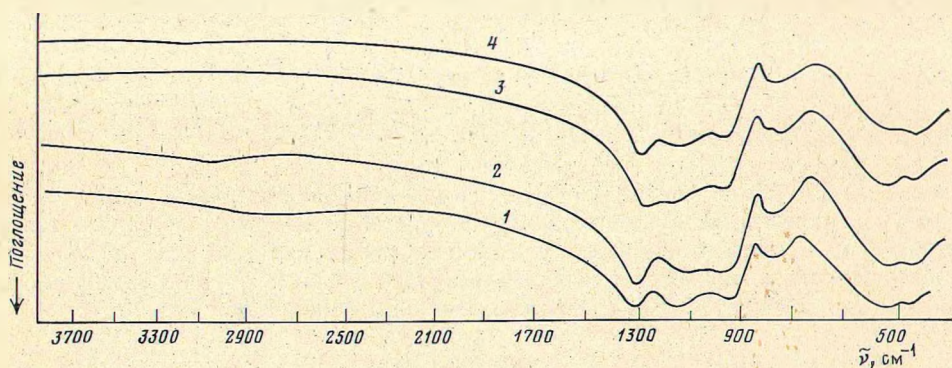


Рис. 4. ИК спектры стеклообразных ультрафосфатов (1 — Nd, 2 — Gd, 3 — Er, 4 — Lu)

3,16—3,26; 4,08—4,16; 4,96—5,00 Å и свидетельствует об образовании той же структуры ближнего порядка, что и в полифосфатах р.з.м.

По характеру ИК спектров, положению и интенсивности полос поглощения полифосфаты р.з.м. можно разделить на две группы — легких металлов (La и Nd) и тяжелых (Gd и Er) (рис. 3, таблица). ИК спектры стеклообразных полифосфатов р.з.м. носят диффузный характер, полосы, соответствующие колебаниям группировок OPO и POP, не имеют выраженной структуры, однако положение максимумов поглощения (см^{-1}), соответствующих антисимметричным колебаниям группировок OPO и POP: $\nu_{\text{ас}}$ POP — 905, $\nu_{\text{ас}}$ OPO — 1262 для $\text{La}(\text{PO}_3)_3$; $\nu_{\text{ас}}$ POP — 898, $\nu_{\text{ас}}$ OPO — 1262 для $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$; $\nu_{\text{ас}}$ POP — 927, $\nu_{\text{ас}}$ OPO — 1246 для $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$; $\nu_{\text{ас}}$ POP — 929, $\nu_{\text{ас}}$ OPO — 1252 для $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ свидетельствует о полимерной структуре анионов в стеклообразных полифосфатах р.з.м. [8].

Сходство ИК спектров всех изученных ультрафосфатов р.з.м., как и подобие кривых радиального распределения атомной плотности, позволяет объединить все ультрафосфаты р.з.м. в одну группу (рис. 4).

Для выявления причин, обуславливающих различие в структуре стеклообразных полифосфатов, определяли среднюю степень полимеризации фосфатных анионов в стеклообразных $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$. В ряду La—Nd—Gd—Er понижается способность стеклообразного полифосфата к взаимодействию с сульфидами и образованию полифосфатов натрия или аммония. Количество фосфора, переходящего в раствор при обработке стеклообразных полифосфатов р.з.м. сульфидными растворами, составляет 5—7% от общего количества для фосфатов лантана и неодима и 0,2—0,5% — для фосфатов гадолиния и эрбия. Средняя степень полимеризации

Состав	Отнесение частот поглощения к типам колебаний			
	ν_s POP	ν_{as} POP	ν_s OPO	ν_{as} OPO
La(PO ₃) ₃	776 ср 726 п	905 о. сл	1171 п 1070 о. сл 904 п	1262 о. сл
Nd(PO ₃) ₃	778 ср	898 о. сл	1160 п 1085 о. сл 1000 п	1262 о. сл
Gd(PO ₃) ₃	774 ср 730 п	927 о. сл	1083 о. сл 1180 о. сл	1246 о. сл
Er(PO ₃) ₃	781 ср 737 п	929 о. сл	1176 сл 1090 о. сл 1031 п	1252 о. сл
NdP ₅ O ₁₄	770 о. с	915 сл	1110 сл 1180 п	1285 сл
GdP ₅ O ₁₄	780 о. с	935 сл	1190 сл 1090 п	1282 сл
ErP ₅ O ₁₄	760 о. с	945 сл	1200 сл. п 1140 п	1260 сл
LuP ₅ O ₁₄	760 с	950 сл	1100 сл	1278 сл

Примечание. о. с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, сл. ш — слабая широкая, о. сл — очень слабая, п — плечо.

растворенной части составляет три — пять атомов фосфора в цепи, т. е. в раствор переходит низкомолекулярная фракция полифосфатов р.з.м. Различия в количестве низкомолекулярной фракции в полифосфатах легких и тяжелых р.з.м. позволяют высказать предположение о более однородном составе полифосфатов тяжелых редкоземельных металлов.

ВЫВОДЫ

Исследование стеклообразных ультра- и полифосфатов р.з.м. методами построения кривых радиального распределения атомной плотности, ИК спектроскопии, гель-хроматографии, потенциометрического титрования указывает на подобие структур всех ультрафосфатных стекол и наличие двух типов структур в зависимости от атомного номера редкоземельного металла в стеклообразных полифосфатах.

Литература

1. Bagieu-Beucher M., Tranqui D. Les ultraphosphates de terres rares et d'yttrium du type TP₅O₁₄. — Bull. Soc. franç. minér. et crystallogr., 1970, t. 93, № 4, p. 505.
2. Beucher M. Données cristallographiques sur les ultraphosphates de terres rares du type TP₅O₁₄. — Les elements des terres rares. Collog. int. CNRS, 1970, № 180/1, p. 331.
3. Бондарь И. А., Мезенцева Л. П., Доманский А. И., Пирютко М. М. Кристаллохимия пентафосфатов р.з.э. — Журн. неорган. химии, 1975, т. 20; № 10, с. 2618.
4. Hong H. Y.-P. Crystal structures of neodimium metaphosphate (NdP₃O₉) and ultraphosphate (NdP₅O₁₄). — Acta crystallogr. B, 1974, v. 30, № 2, p. 468.
5. Hong H. Y.-P. The crystal structure of ytterbium metaphosphate YbP₃O₉. — Acta crystallogr. B, 1974, v. 30, № 7, p. 1857.
6. Стругач Л. С., Соклаков А. И. Рентгенографическое исследование стеклообразного ультрафосфата лантана в зависимости от температуры синтеза. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1980, № 2, с. 126.
7. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла/Под ред. Бартењева Г. М. М.: Стройиздат, 1979.
8. Сергеева Н. М., Гернега И. Б., Кузьменков М. И., Печковский В. В., Плышевский С. В. Зависимость свойств метафосфатов от строения аниона. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1982, т. 18, № 12, с. 2030.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
16.IX.1983