

УДК 535.37 : 661.635

М. Б. Ржевский, М. И. Кузьменков, В. В. Печковский,
С. В. Плышевский

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ

Известно [1—3], что на многие физико-химические свойства конденсированных фосфатов, в том числе стекловидных, существенное влияние оказывает их анионный состав. Однако указанная зависимость с достаточной уверенностью установлена лишь для фосфатов первой группы, хорошо растворимых в воде, которые можно анализировать с помощью количественной хроматографии на бумаге [2].

Не менее важное значение в технике имеют стекловидные фосфаты второй и третьей групп периодической системы. В связи с этим возникает необходимость произвести оценку влияния их анионного состава на физические и химические свойства.

В настоящее время нет надежных методов анализа, позволяющих количественно определить анионный состав труднорастворимых фосфатов. В данной работе для анализа анионного состава стекловидных фосфатов второй группы использован спектрально-люминесцентный метод.

Стекловидные метафосфаты¹ магния, кальция, стронция и бария получали путем нагревания со скоростью 10—12 град/мин и последующего плавления в платиновом тигле соответствующих монофосфатов при температуре на 150° выше ликвидуса. Расплав выдерживали при конечной температуре в течение одного часа, а затем быстро выливали на стальную холодную плиту. Это позволяло практически полностью исключить влияние условий синтеза на состав образцов. В качестве активатора использовали трехвалентный диспрозий, который вводили в виде Dy₂O₃ в исходные монофосфаты в количестве 1% от расчетного веса стекла.

Методика изучения спектров и длительности свечения, разложения интегральной полосы люминесценции с максимумом 572 нм на составляющие, а также определение относительных объемов группировок стекла, содержащих различные центры, описана в работах [4—6].

Электронномикроскопическое исследование указанных фосфатных стекол проводили на микроскопе УЭМБ-100А по методу реплик, для чего свежий скол образцов травили в течение 5 мин в 5%-ном растворе NaOH. После этого производили платино-угольное отложение поверхности под углом 60°.

Термограммы исследованных образцов записывали на приборе НТР-64. Химическую устойчивость стекол определяли по потере веса порошка с размером зерен 0,25—0,5 мм после выдерживания в течение 17 час в 2%-ном растворе NaOH и HCl.

¹ В работе для краткости употребляются исторически сложившиеся названия «метафосфаты» $Me(PO_3)_2$, которые в данном случае представляют собой смесь линейных и циклических фосфатов.

Анализ изменения интенсивности свечения стекловидных полифосфатов на разных стадиях затухания как по данным регистрации суммарного излучения в области полосы с максимумом 572 нм, так и в узких спектральных участках полосы показал, что люминесценция $Mg(PO_3)_2$ и $Ca(PO_3)_2$ затухает по неэкспоненциальному закону и отклонение от экспоненты обусловлено наложением друг на друга двух процессов различной длительности. Для метафосфата стронция существенное отклонение от экспоненты обнаружено только в области коротковолнового крыла полосы люминесценции: кратковременное свечение характеризуется величиной $\tau_1 = 6 \cdot 10^{-4}$ сек, а длительное — $\tau_2 = 1,8 \cdot 10^{-3}$ сек и

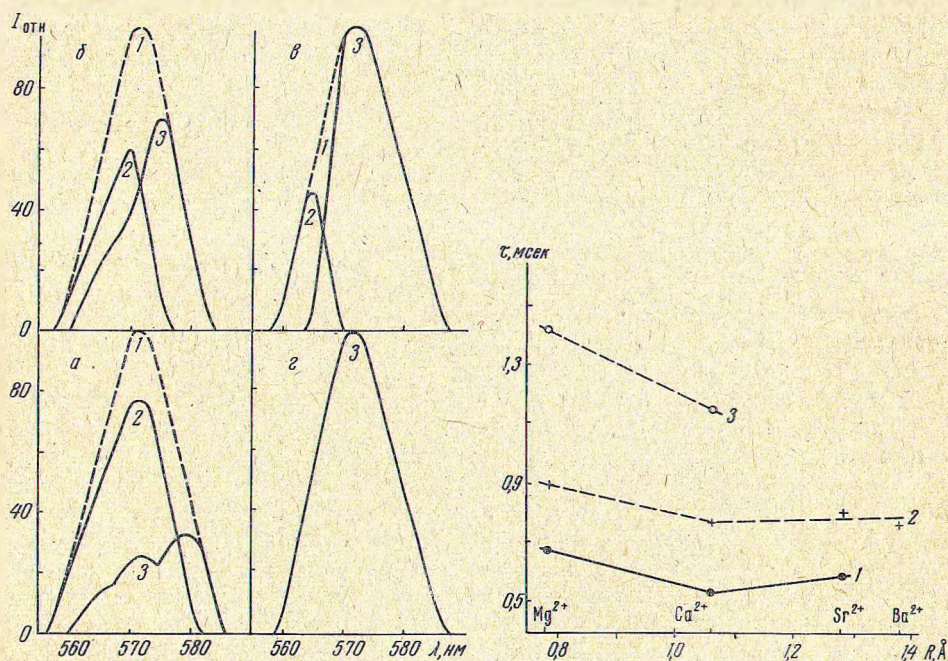


Рис. 1. Контур полосы интегральной (1) люминесценции (переход ${}^4F_9/2 \rightarrow {}^6H_{13/2}$) и центров свечения I (2) и II (3) стекловидных метафосфатов: а — $Mg(PO_3)_2$, б — $Ca(PO_3)_2$, в — $Sr(PO_3)_2$, г — $Ba(PO_3)_2$

Рис. 2. Влияние вида катиона на длительность возбужденного состояния (τ) ионов Dy^{3+} в метафосфатных стеклах. Центры свечения I (1), компонента полосы люминесценции с максимумом 580 (2) и 570 нм (3) центров II

проявляется на кривой затухания спустя 1,6 мсек с момента прекращения возбуждения. В области 570—580 и 585 нм затухание люминесценции подчиняется экспоненциальному закону с $\tau = 8 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ сек соответственно.

Для стекловидного $Ba(PO_3)_2$ экспоненциальный закон затухания выполняется по всему контуру полосы люминесценции, причем значение τ убывает от $8 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ сек при переходе от коротковолнового к длинноволновому краю полосы.

Из анализа результатов разложения интегрального контура полосы люминесценции с максимумом 572 нм на составляющие (рис. 1, кривая 1) следует, что двум типам центров свечения в исследуемых стекловидных образцах метафосфатов магния, кальция и стронция соответствуют индивидуальные полосы. Причем при переходе от $Mg(PO_3)_2$ к $Ba(PO_3)_2$ максимум полосы люминесценции центров I (кривая 2) сме-

щается в сторону коротких длин волн, а относительная интенсивность уменьшается. Одновременно возрастает относительная интенсивность полосы люминесценции центров II (кривая 3). Измерение величины τ_1 и τ_2 в отдельных участках полосы люминесценции центров I и II показало, что с увеличением длины волны τ_1 незначительно возрастает, а τ_2 — резко убывает. Уменьшаются также значения τ_1 и τ_2 , измеренные в области максимумов полос люминесценции центров I и II (рис. 2), для образцов метафосфатов при замене катиона с большой силой поля на катион с малой силой поля.

Полоса люминесценции центров II в стекловидном $Mg(PO_3)_2$ характеризуется слабо выраженной структурой и может быть разложена на три составляющие с максимумами 565, 570 и 580 нм, каждая из которых относится к соответствующему типу анионных группировок (ассоциатов).

В группировках, представленных в спектре коротковолновой компонентной полосы люминесценции центров II, ионы активатора характеризуются наиболее слабой связью с лигандами. Содержание таких группировок для $Mg(PO_3)_2$ не превышает 8%. Более сильную связь с лигандами имеют ионы активатора, находящиеся в ассоциатах, представленных в спектре длинноволновой компонентной полосы люминесценции центров II. Содержание этих ассоциатов составляет около 5—10%.

В исследованном образце метафосфата магния имеются также группировки промежуточного типа. Суммарное количество трех типов группировок центров II равно примерно 33%.

У метафосфатов кальция и стронция относительное содержание группировок с сильной связью активатора возрастает и достигает величины 8—13 и 15—22% соответственно. Здесь необходимо отметить, что в соответствии с принятой методикой [6] разложение на составляющие интегральной полосы люминесценции с максимумом 572 нм стекловидного $Sr(PO_3)_2$ сопряжено с определенными трудностями из-за максимального сближения численных значений τ центров I и II в длинноволновой части полосы, что отразилось на погрешности в оценке относительного количества группировок, с которыми связаны центры II.

Подтверждением существования в стекловидных метафосфатах магния, кальция и стронция двух типов центров свечения различной длины, кальция и стронция являются данные по их электронномикроскопическому исследованию (рис. 3). Из рисунка видно, что указанные стекловидные метафосфаты имеют ярко выраженную микрогетерогенную структуру, причем размер микронеоднородностей, имеющих ликвационную природу, растет от 0,05—0,1 мкм у $Mg(PO_3)_2$ до 0,25—1 мкм у $Sr(PO_3)_2$.

Сопоставление объемов областей микронеоднородностей и матрицы стекол с соотношением количества структурных группировок, с которыми связаны центры I и II, подтверждает сделанный ранее [7] вывод, что центры I связаны с группировками с короткими цепями P—O—P (ликвационные капли), а центры II — с длинноцепочечными группировками (матрица стекла). При переходе от $Mg(PO_3)_2$ к $Ba(PO_3)_2$ существенные изменения претерпевает структура матрицы стекла. Эти изменения выражаются в увеличении количества длинноцепочечных группировок, о чем свидетельствует уменьшение τ_2 . Такие изменения в структуре стекла объясняют увеличение химической устойчивости стекловидных метафосфатов в ряду $Mg(PO_3)_2 < Ca(PO_3)_2 < Sr(PO_3)_2 < Ba(PO_3)_2$.

Исследуя стекловидные метафосфаты методом потенциометрического титрования, было установлено, что на кривых титрования полифосфорных кислот, полученных растворением $Mg(PO_3)_2$ и $Ca(PO_3)_2$ с ионо-

обменной смолой, имеются две точки перегиба, свидетельствующие об их цепной структуре. На кривых титрования метафосфатов стронция и бария регистрируется лишь одна точка перегиба. Это может быть связано с тем, что в составе последних присутствуют либо в основном циклические фосфатные анионы, либо они являются линейными с большей степенью полимеризации.

Для выяснения этого вопроса было проведено термографическое исследование указанных стекловидных метафосфатов, основываясь на том, что их анионный состав влияет на температуру кристаллизации [8]. Оказалось, что температура, соответствующая максимуму экзотермиче-

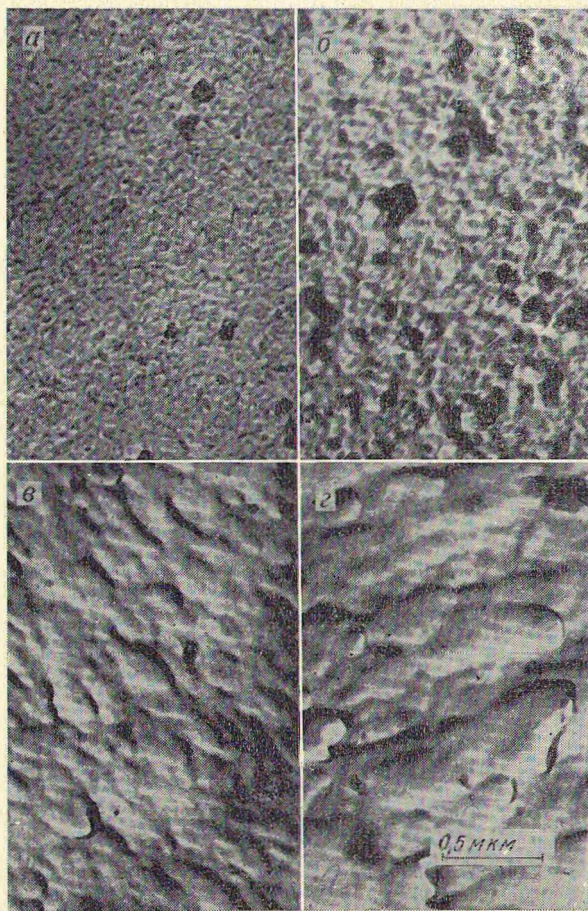


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки стекловидных метафосфатов $Mg(PO_3)_2$ (а), $Ca(PO_3)_2$ (б), $Sr(PO_3)_2$ (в) и $Ba(PO_3)_2$ (г)

ского эффекта на кривых дифференциально-термического анализа, уменьшается в ряду $Mg(PO_3)_2 > Ca(PO_3)_2 > Sr(PO_3)_2 > Ba(PO_3)_2$ и имеет значения 690, 630, 590, 500 °C соответственно. Снижение температуры кристаллизации в указанном ряду метафосфатов объясняется большим содержанием циклических фосфатов в $Ba(PO_3)_2$ по сравнению с метафосфатом магния, что согласуется с данными работы [7].

Сопоставляя результаты спектрально-люминесцентного исследования стекловидных метафосфатов с данными по потенциометрическому титрованию и термографии, можно сделать вывод, что группировки,

представленные в спектре длинноволновой компонентной полосы люминесценции центров II, являются кольцевыми фосфатами.

Таким образом, с помощью спектрально-люминесцентного метода исследования стекловидных метафосфатов второй группы установлено, что содержание кольцевых фосфатов увеличивается в ряду $Mg(PO_3)_2 < Ca(PO_3)_2 < Sr(PO_3)_2 < Ba(PO_3)_2$ и имеет значение 5—10, 8—13, 15—22 и 20—25% соответственно.

Литература

1. М. И. Кузьменков, В. В. Печковский, С. В. Плышевский. Изв. АН СССР, Неорг. мат., 8, 1786, 1972.
2. Л. Н. Реутович, Е. А. Фомина, В. Я. Ротанна, Л. А. Леонтьева, Ю. И. Гертберг. Тр. ЛенНИИГипрохима, вып. 4, 1971, стр. 72.
3. В. В. Герасимов, Л. И. Кузнецов-Фетисов, Е. В. Кузнецов, Т. Б. Шахмина. Изв. АН СССР, Неорг. мат., 5, 1062, 1969.
4. М. Б. Ржевский. В сб.: «Стеклообразные системы и новые стекла на их основе». М., изд-во ЦНИИТЭСТРОМ, 1971, стр. 283.
5. Л. В. Володько, Е. А. Турецкая. ЖПС, 3, 248, 1965.
6. М. Б. Ржевский, В. П. Грибковский. ЖПС, 16, 76, 1972.
7. М. Б. Ржевский, М. И. Кузьменков, В. В. Печковский, С. В. Плышевский. ЖПС, 17, 1032, 1972.
8. D. Laforgue-Kantzer. Ann. Chem., 5, 818, 1950.

Поступило в редакцию 6 декабря 1972 г.