

ПЛЫШЕВСКИЙ С. В., СОКЛАКОВ А. И., КУЗЬМЕНКОВ М. И.,
ПЕЧКОВСКИЙ В. В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКЛООБРАЗНОГО МЕТАФОСФАТА АЛЮМИНИЯ

В последнее время метафосфат алюминия широко применяется для получения различных стекол, ценные свойства которых обусловлены участием в структурообразовании полиэдров фосфора и алюминия с прочными ковалентными связями.

Алюминий в стекле [1, 2] может находиться в тетра- и октаэдрической координации и при этом по-разному участвовать в формировании его структуры.

О координационном состоянии ионов Al^{3+} в стеклообразном $Al(PO_3)_3$ до сих пор в литературе не существует единого мнения. Одни авторы, основываясь на том, что координационное число алюминия в кристаллическом $Al(PO_3)_3$ (тетраметафосфате) равно 6, считают, что оно не изменяется и в стекле [3]. В других работах [4, 5] указывается на преимущественно тетраэдрическую координацию алюминия в стеклообразном $Al(PO_3)_3$.

Для решения вопроса о координации Al^{3+} и установления некоторых элементов структуры стеклообразного метафосфата алюминия было проведено его рентгенографическое исследование, изучено радиальное распределение электронной плотности, определена степень полимеризации.

Подобные исследования были проведены ранее [6—9] для стеклообразных метафосфатов Na, K, Mg, Ca, Mn, Zn, которые показали, что в стеклах присутствуют полимерные цепочки, находящиеся во взаимной параллельной ориентации, а структура их отличается степенью упорядоченности.

Стеклообразный $Al(PO_3)_3$ готовили термической дегидратацией и последующим плавлением однозамещенного ортофосфата алюминия (форма C), синтезированного из $Al(OH)_3$ и H_3PO_4 квалификации ч.д.а. по методике [10]. Плавление проводили в печи с силитовыми нагревателями в платиновом тигле при температуре $1450^\circ C$ с выдержкой 1 ч. Образцы стеклообразного метафосфата получали закалкой расплава, выливая его на металлическую плиту комнатной температуры.

Химический состав полученных образцов соответствовал следующим данным: P_2O_5 — 77, Al_2O_3 — 23 вес. %.

Степень полимеризации устанавливали расчетным путем по разработанной ранее методике с использованием данных по содержанию воды. Количество ее в стекле, найденное равным 0,134 вес. %, определяли по методике [11].

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и радиального распределения электронной плотности (рис. 1, 2) получены по методике [12].

Кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей имеет один широкий интенсивный максимум с вершиной при $S=1,7$ и является ти-

пичной для стеклообразных метафосфатов [6–9]. Положения максимумов кривой радиального распределения электронной плотности, отвечающие определенным межатомным расстояниям, найдены с помощью определителя третьего порядка Крамера [13].

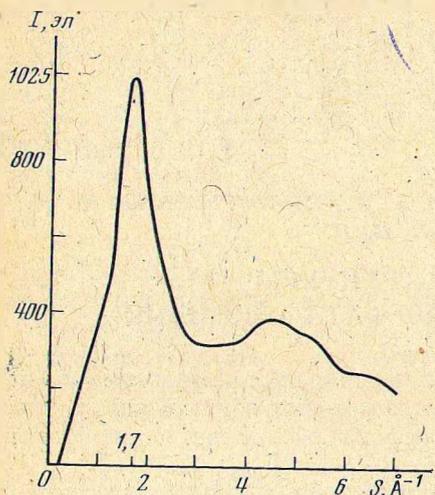


Рис. 1. Кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей стеклообразным метафосфатом алюминия

I — интенсивность, $S = 4\pi \sin \theta/\lambda$

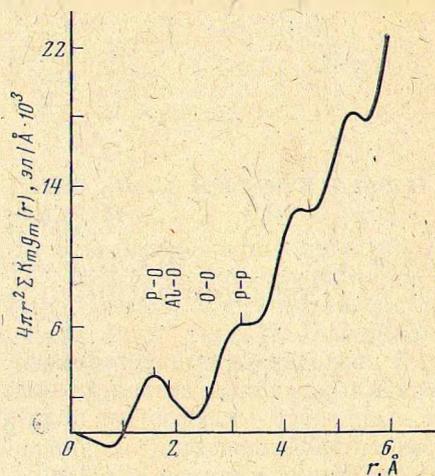


Рис. 2. Кривая радиального распределения электронной плотности стеклообразного метафосфата алюминия

r — межатомное расстояние

Первый максимум находится на расстоянии 1,59 Å от начала координат и соответствует атомному расстоянию P—O в тетраэдре PO₄. Это расстояние для других стеклообразных метафосфатов равно 1,52–1,61 Å [6–9, 12] (среднее значение 1,57 Å). В кристаллических фосфатах алюминия среднее атомное расстояние P—O равно 1,54 Å [14, 15]. Следовательно, длина связи P—O в Al(PO₃)₃ близка к значению ее в других стеклообразных метафосфатах.

На нисходящей ветви первого максимума на расстоянии 1,7–1,9 Å от начала координат имеется перегиб, указывающий на то, что первый максимум состоит из двух совмещенных максимумов, соответствующих связям P—O и Al—O. Известно [14, 15], что средняя величина связи Al—O в октаэдре равна 1,889 Å. В тетраэдре AlO₄ это расстояние уменьшается [16] и приближается к значению 1,7 Å [12], так как донорно-акцепторная связь меняется на ковалентную. Поскольку атом фосфора имеет тетраэдрическую координацию, то площадь, отвечающая максимуму P—O, должна соответствовать величине, рассчитанной по уравнению [17] для тетраэдра PO₄

$$S = z_P z_O n_{PO} + 4 z_O z_P n_{OP}$$

где z_P — заряд ядра атома фосфора, z_O — заряд ядра атома кислорода, n_{PO} и n_{OP} — соответственно координация фосфора по кислороду и кислорода по фосфору. Эта площадь соответствует 960 электронам. Площадь же первого максимума значительно больше — 1933 электрона. Анализ разности между всей площадью максимума и рассчитанной для P—O максимума, проведенный для полиэдров AlO₆ и AlO₄ по уравнениям, аналогичным указанному выше, показывает, что в метафосфате алюминия существует окта- и тетраэдрическая координация иона Al³⁺. Согласно выполненному расчету соотношение тетра- и октаэдров определено равным 2:1. Присутствие прежде всего отклонением от стехиометрии состава исследованного образца, получить который строго стехиометрического состава в указанных условиях не удастся, на что указывается также в работе [3].

Полученные данные о преимущественном содержании четырехкоординированного иона Al^{3+} в стеклообразном метафосфате хорошо согласуются с данными ИК- и ЭПР-спектроскопии [5, 18, 19]. Согласно [19], все тетраметафосфаты при переходе из кристаллического в стеклообразное состояние меняют координацию катиона с окта- на тетраэдрическую. Следовательно, можно предположить, что в стеклообразном метафосфате алюминия стехиометрического состава ионы Al^{3+} , по-видимому, будут находиться только в четырехкоординированном состоянии. По мере возрастания дефицита P_2O_5 в метафосфате происходит резкий переход ионов Al^{3+} в шестикоординированное состояние, подтверждением чему является наличие в пирофосфате алюминия и метаварисците только октаэдров AlO_6 [14, 15]. При этом степень полимеризации стеклообразного $Al(PO_3)_3$ также резко уменьшается.

На кривой радиального распределения электронной плотности на восходящей ветви второго максимума на расстоянии 2,54 Å снова наблюдается перегиб, который следует рассматривать как межатомное расстояние O—O, поскольку в правильном тетраэдре PO_4 с расстоянием P—O, равным 1,59 Å, расстояние O—O должно отвечать величине 2,59 Å.

Второй максимум на расстоянии 3,22 Å от начала координат отвечает расстоянию P—P. Это расстояние почти соответствует расстоянию между атомами фосфора в полимерной цепи (3,18 Å) и означает, что угол между связями P—O в цепи в стеклообразном метафосфате алюминия почти равен 180° .

Наблюдающиеся на кривой третий и четвертый максимумы относятся к межатомному расстоянию второй координационной сферы. Интерпретация этих максимумов, отвечающих расстояниям 4—5 Å, затруднительна, так как кристаллическая структура метафосфата алюминия не определена. По аналогии с известными структурами метафосфатов можно предположить, что расстояние 4,3 Å относится к расстоянию Al—Al. Регистрация этих расстояний говорит о достаточно высокой упорядоченности катионного каркаса в структуре стеклообразного $Al(PO_3)_3$.

ВЫВОДЫ

Рентгенографическим исследованием определены основные элементы структуры стеклообразного $Al(PO_3)_3$, синтезированного в атмосферных условиях. Установлено, что ионы Al^{3+} находятся в тетра- и октаэдрической координации в отношении 2 : 1. Угол связи P—O—P в фосфорно-кислородной цепи близок к 180° .

С использованием данных по содержанию P_2O_5 и OH-групп в стеклообразном $Al(PO_3)_3$ рассчитана средняя степень полимеризации, равная восьми атомам фосфора в цепи.

Высказано предположение, что в стеклообразном $Al(PO_3)_3$ стехиометрического состава для ионов Al^{3+} более вероятна тетраэдрическая координация; тогда как октаэдрическая обусловлена дефицитом P_2O_5 , возникающим при плавлении $Al(PO_3)_3$.

Литература

1. Безбородов М. А., Мазо Э. Э., Каминская В. С. В сб. «Стеклообразное состояние». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, с. 441.
2. Гладков А. В., Тарасов В. В. В сб. «Стеклообразное состояние». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, с. 314.
3. Сырицкая З. М., Якубик В. В. В сб. «Стеклообразное состояние». М.—Л., «Наука», 1965, с. 154.
4. Вейнберг В. В. В сб. «Стеклообразное состояние». Минск, «Наука и техника», 1964, с. 14.
5. Урусовская Л. Н., Галимов Д. Г., Шерстюк А. Н., Юдин Д. М. Ж. неорган. материалы, т. 5, 1067 (1969).
6. Milberg M. E., Daly M. C. J. Chem. Phys., v. 39, 2966 (1963).