

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.185 : 543.422.4

Черчес Г. Х., Печковский В. В., Кузьменков М. И., Баранникова Т. И.

ИК СПЕКТРЫ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИФОСФАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Целью данной работы явилось исследование влияния средней степени полимеризации полифосфатного аниона и вида катиона на спектральные характеристики стеклообразных полифосфатов щелочных металлов. При обсуждении полученных результатов использовались имеющиеся в литературе данные по интерпретации ИК спектров целого ряда фосфатов, в том числе соли Грама и некоторых стеклообразных фосфатов лития, натрия и калия различного состава [1-8].

Образцы стеклообразных полифосфатов щелочных металлов с различной средней степенью полимеризации были получены по методике [9, 10]. Средняя степень полимеризации \bar{n} , характеризующая среднее число атомов фосфора в молекуле полифосфата, определялась методом потенциометрического титрования [11]. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в области 400—3800 см^{-1} . Образцы готовились в виде таблеток, спрессованных с KBr. Количество вещества в таблетке — 3 мг.

В полученных ИК спектрах стеклообразных полифосфатов щелочных металлов (рис. 1, 2) можно выделить четыре группы полос поглощения в областях 670—790, 860—1030, 1085—1160 и 1255—1290 см^{-1} .

Наиболее чувствительными к виду катиона являются колебания связей P—O—P, что отражается в смещении максимумов соответствующих полос поглощения от 720 до 680 и от 910 до 880 см^{-1} при переходе от полифосфатов лития к полифосфатам цезия. Влияние вида катиона проявляется также в увеличении общего числа полос в спектрах полифосфатов калия, рубидия и цезия по сравнению со спектрами полифосфатов лития и натрия. Так как все исследованные образцы были прозрачны и рентгеноаморфны, возрастание числа полос в спектрах полифосфатов может быть связано с увеличением степени упорядоченности в структуре стекол при переходе от фосфатов лития к фосфатам цезия.

Небольшое смещение частот колебаний связей P—O—P наблюдается также при изменении степени полимеризации, особенно при сравнении спектров низко- и высокомолекулярных полифосфатов лития и натрия. Однако большее влияние степень полимеризации полифосфатов оказывает на интенсивность полос поглощения. При увеличении степени полимеризации концентрация срединных групп увеличивается, а концевых — уменьшается. В ИК спектрах это отражается в увеличении интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям групп PO_2 и POP , и в уменьшении интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям групп PO_3 . Это можно проследить, например, при анализе спектров полифосфатов натрия (рис. 1, б). При увеличении средней степени полимеризации полифосфатов наблюдается перераспределение интенсивностей полос поглощения при 1090—1100 см^{-1} ($\nu_s \text{PO}_2$) и 1140—1150 см^{-1} ($\nu_{as} \text{PO}_3$), а также увеличение относительной интенсивности полос при 1260—1275 см^{-1} ($\nu_{as} \text{PO}_2$), 760—770 см^{-1} ($\nu_s \text{POP}$) и 990—1010 см^{-1} ($\nu_{as} \text{POP}$). По данным [1, 2, 7] указанные частоты колебаний связей P—O—P характерны для циклических фосфатов, что согласуется с имеющимися данными о присутствии циклических фосфатов в образцах стеклообразных полифосфатов щелочных металлов и об увеличении их количества с ростом средней степени полимеризации полифосфатных анионов [12]. Указанные изменения интенсивностей полос в зависимости от степени полимеризации характерны для стеклообразных полифосфатов всех щелочных металлов.

Общий вид ИК спектров исследуемых полифосфатов, частоты и интенсивности полос поглощения и их изменение в зависимости от степени полимеризации полифосфатных анионов и вида катиона подтверждают данные о строении стеклообразных полифосфатов щелочных металлов, которые представляют собой смесь линейных полимеров различной длины цепи и содержат небольшое количество циклических фосфатов. Полученные результаты дают возможность заключить, что ИК спектры стеклообразных полифосфатов щелочных металлов со значениями средней степени полимеризации меньшими, чем 15—20 атомов фосфора в цепи, имеют характерные особенности и отличаются друг от друга, а также от спектров орто-, пиро- и триполифосфатов, поэтому могут быть использованы для идентификации низкомолекулярных полифосфатов с различной степенью полимеризации.

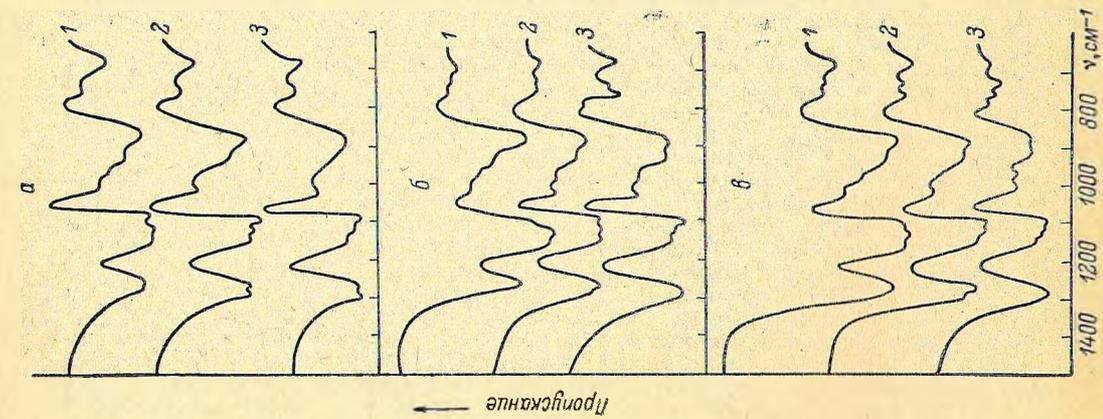


Рис. 1. ИК спектры стеклообразных полифосфатов лития (а) и натрия (б).

а — п: 1 — 4,6, 2 — 9,2, 3 — 14, 4 — 21, 5 — 43, 6 — 92; б — п: 1 — 4,9, 2 — 7,0, 3 — 9,0, 4 — 13, 5 — 19, 6 — 38, 7 — 108.

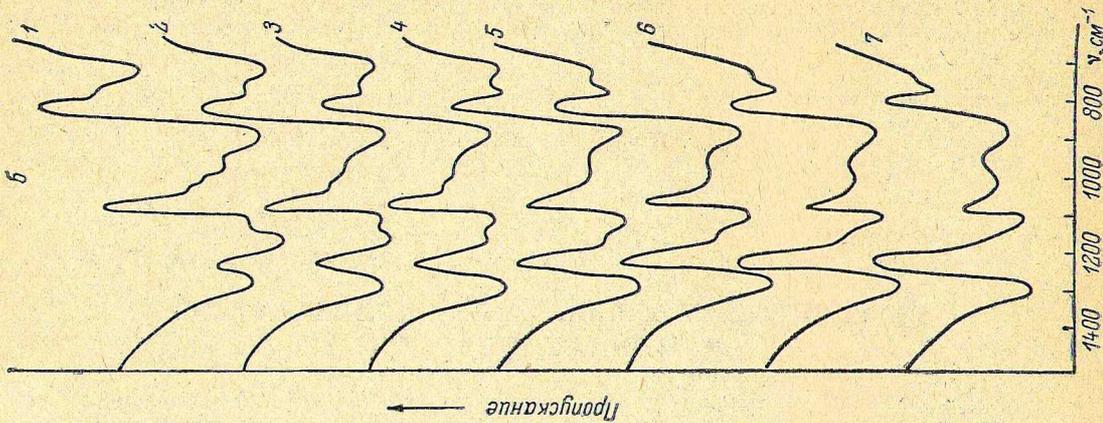


Рис. 2. ИК спектры стеклообразных полифосфатов калия (а), рубидия (б) и цезия (в).

а — п: 1 — 4,9, 2 — 6,1, 3 — 9,0; б — п: 1 — 4,5, 2 — 6,5, 3 — 9,3; в — п: 1 — 5,1, 2 — 6,5, 3 — 9,3.

1. Corbridge D. E. C., Lowe E. J. The infra-red spectra of some inorganic phosphorus compounds. — J. Chem. Soc., 1954, N 2, p. 493—502.
2. Corbridge D. E. C., Lowe E. J. Quantitative infra-red analysis of condensed phosphates. — Anal. Chem., 1955, v. 27, N 9, p. 1383—1387.
3. Bues W., Gehrke H.-W. Schwingungsspektren von Schmelzen Gläsern und Kristallen des Natrium-di-tri- und tetraphosphates. Schwingungsspektren geschmolzener, glasiger und kristallisierter hochpolymerer Phosphate. — Z. anorg. Chem., 1956, Bd. 288, N 5—6, S. 291—323.
4. П о л е т а е в Э. В., Колебательные спектры и строение анионов кристаллических метафосфатов. 1. Циклические метафосфаты. — Изв. АН КазССР, сер. хим., 1968, № 1, с. 42—49.
5. П о л е т а е в Э. В. Колебательные спектры и строение анионов кристаллических метафосфатов. 2. Цепочечные метафосфаты. — Изв. АН КазССР, сер. хим., 1968, № 5, с. 1—9.
6. Williams D. J., Bradbury B. T., Maddocks W. R. Studies of Phosphate melts and glasses. III. Infra-red spectra of some binary phosphate and phosphate fluoride glasses. — J. Soc. Glass Technol., 1959, v. 43, N 214, p. 337T—351T.
7. Гуцов И., Арпаудов М., Йорданов Б. Изследване структурата и процеса на сумарна кристаллизация на Греново стъкло с помощта на инфра-червена спектроскопия. — Изв. Инст. физикохим. Бълг. АН, 1964, т. 4, с. 13—24.
8. Nijjar R. S., Williams D. J. Surface tensions of molten polyphosphate mixtures. — Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, N 7, p. 1784—1790.
9. Почковский В. В., Черчес Г. Х., Кузьменков М. И. Опытнo-промышленное получение стекловидных полифосфатов натрия с определенным молекулярным весом. — В кн.: Химия и химическая технология, в. 8. Минск, 1975, с. 49—53.
10. Черчес Г. Х., Кузьменко М. И., Позднякова А. Я. Получение стекловидных полифосфатов лития с различной степенью полимеризации. — Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 4, с. 375—377.
11. Van Wazer J. R., Griffith E. J., McCullough J. F. Analysis of phosphorus compounds. Automatic pH titration of soluble phosphates and their mixtures. — Anal. Chem., 1954, v. 26, N 11, p. 1755—1759.
12. Westman A. E. R., Gartaganis P. A. Constitution of sodium, potassium, and lithium phosphate glasses. — J. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 40, N 9, p. 293—299.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова
Минск

Поступило в Редакцию
1 ноября 1977 г.

Физика и химия стекла, 4, 2, 1978

УДК 6.11 : 537.31.32

Пронкин А. А., Евстропьев К. К., Мурин И. В., Векслер Г. И.

О МЕХАНИЗМЕ ПРОВОДИМОСТИ В ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

В последние годы выполнен ряд работ (например [1-3]), посвященных изучению влияния высокого гидростатического давления на электропроводность кристаллических твердых тел с целью получения информации о типе разупорядоченности и о термодинамических параметрах, характеризующих процессы ионного переноса. Влияние высокого гидростатического давления на электропроводность и другие свойства стеклообразных материалов изучено сравнительно мало [4-6], хотя экспериментальные результаты, полученные по этой методике, позволяют рассчитывать активационные объемы процесса электропроводности и сделать выводы о вероятном механизме движения носителей тока.

Подробное исследование технических свойств фторофосфатных стекол началось недавно. Была отмечена высокая электропроводность щелочных алюмофторофосфатных стекол, заметно превышающая проводимость силикатных, боратных и других типов стекол (при равной концентрации щелочных ионов; при комнатной температуре проводимость литиевых фторофосфатных стекол выше на 1—2 порядка, а энергия активации электропроводности соответственно ниже). Поэтому представляло интерес оценить механизм проводимости в этих стеклах и сравнить полученные данные с результатами для силикатных стекол [7].

Известно, что электролитическая проводимость растворов, кристаллических и аморфных (стеклообразных) тел подчиняется зависимости

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta G^\ddagger/RT), \quad (1)$$