

Т.В.СМИРНОВА, мл.науч.сотр. (ГОИ),
В.В.СУРОВЦЕВ, ст.инж. (БТИ),
Л.Н.УРУСОВСКАЯ, канд.хим.наук, ст.науч.сотр. (ГОИ),
Л.Н.НОВИКОВА, канд.хим.наук, ассист.,
И.А.РАТЬКОВСКИЙ, канд.хим.наук, доц. (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПАРОВОЙ ФАЗЫ НЕКОТОРЫХ ХЛОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

В последние годы значительный интерес вызывают исследования, связанные с созданием новых оптических стеклообразных материалов на основе фосфатов-галогенидов [1–3]. Эти стекла обладают рядом ценных физико-химических свойств: увеличенные, по сравнению с обычными стеклами, относительные дисперсии в синей части спектра, атермальность и др. Для создания оптимальной технологии варки фосфатногалогенидных стекол необходимо знание состава их паровой фазы.

Настоящая работа посвящена исследованию хлорфосфатных стеклообразных оптических сред на основе фосфатов и хлоридов элементов II группы Периодической системы. В качестве объектов исследования были взяты псевдобинарные хлорфосфатные стекла системы $M(PO_3)_2 - ZnCl_2$ ($M - Ca, Sr, Ba, Cd$) и $Zn(PO_3)_2 - CdCl_2$. Исследования проводились двумя методами: масс-спектрометрическим и сравнением данных химического анализа исходной шихты и стекла. Синтез стекол осуществлялся по методике, описанной в работе [2], при температурах ниже 700 К.

Масс-спектрометрическое исследование стекол проводилось на приборе МИ-1305, переоборудованном для высокотемпературных исследований [4]. Навески измельченных стекол испарялись из молибденовых ячеек с вкладышами из окиси алюминия. Температура эффузионных ячеек измерялась платина-платинородиевой термопарой.

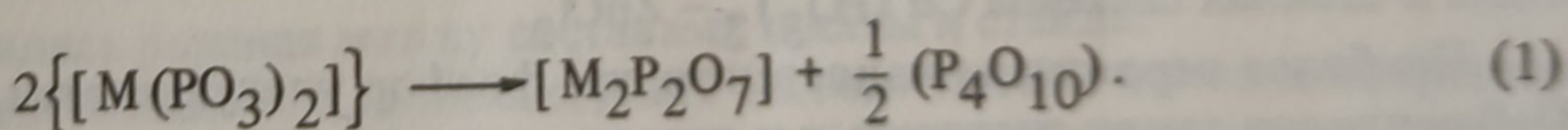
В предварительных опытах были сняты масс-спектры индивидуальных компонентов стекол. В табл. 1 приведены масс-спектры метафосфатов кальция, стронция, бария, цинка и кадмия, хлоридов цинка и кадмия. Масс-спект-

Табл. 1. Масс-спектры индивидуальных компонентов хлорфосфатных стекол

Соединение	T (K)	Масс-спектры	Состав паров
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	1270	$\text{P}_4\text{O}_{10}^+ : \text{P}_3\text{O}_7^+ : \text{PO}_2^+ : \text{PO}^+$ (100 : 80 : 30 : 20)	$(\text{P}_4\text{O}_{10})$
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	1240	$\text{P}_4\text{O}_{10}^+ : \text{P}_3\text{O}_7^+ : \text{PO}_2^+ : \text{PO}^+$ (100 : 62 : 120 : 130)	$(\text{P}_4\text{O}_{10})$
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	1260	$\text{P}_4\text{O}_{10}^+ : \text{P}_3\text{O}_7^+ : \text{PO}_2^+ : \text{PO}^+$ (100 : 70 : 110 : 120)	$(\text{P}_4\text{O}_{10})$
ZnCl_2	510	$\text{Zn}^+ : \text{ZnCl}^+ : \text{ZnCl}_2^+ : \text{Zn}_2\text{Cl}_3^+$ (7 : 14 : 100 : 0,01)	$(\text{ZnCl}_2), (\text{Zn}_2\text{Cl}_4)$
CdCl_2	690	$\text{Cd}^+ : \text{CdCl}^+ : \text{CdCl}_2^+ : \text{Cd}_2\text{Cl}_3^+$ (33,7 : 45,7 : 100 : 0,005)	$(\text{CdCl}_2), (\text{Cd}_2\text{Cl}_4)$
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	1523	$\text{Zn}^+ : \text{P}_4\text{O}_{10}^+ : \text{P}_3\text{O}_7^+ : \text{PO}_2^+ : \text{PO}^+ :$ $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2^+ : \text{ZnPO}_2^+ : \text{ZnPO}^+$ (2:1:2:81:100:0,75:0,56:0,62)	$(\text{Zn}), (\text{P}_4\text{O}_{10}), (\text{O}_2),$ $(\text{PO}_2), (\text{Zn}(\text{PO}_3)_2)$
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$	1288	$\text{Cd}^+ : \text{P}_4\text{O}_{10}^+ : \text{P}_3\text{O}_7^+ : \text{PO}_2^+ : \text{PO}^+$ (37 : 83 : 76 : 55 : 100)	$(\text{Cd}), (\text{P}_4\text{O}_{10}),$ $(\text{PO}_2), (\text{O}_2)$

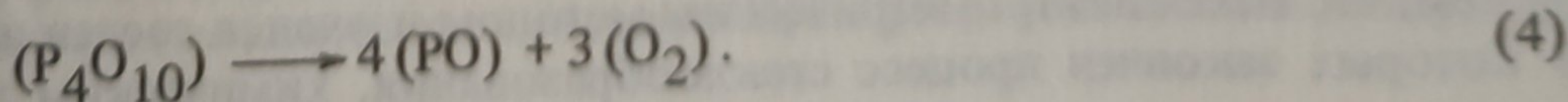
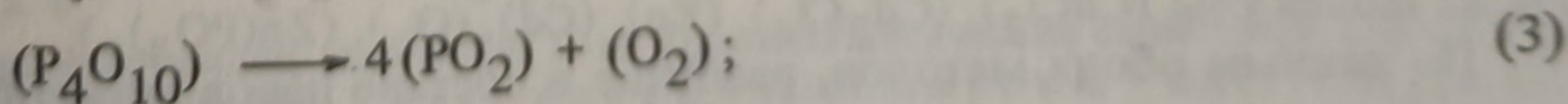
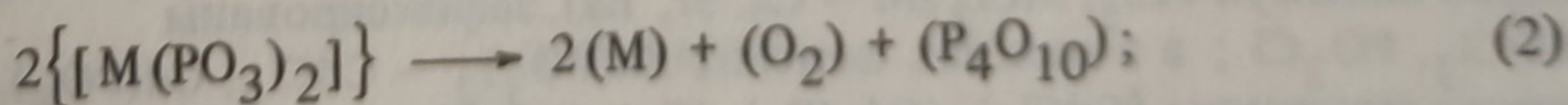
ры паров метафосфатов кальция, стронция, хлорида цинка хорошо согласуются с данными работ [5–7].

Исследования метафосфатов кальция и стронция авторов [5, 6] показали, что при нагревании они диссоциируют по схеме

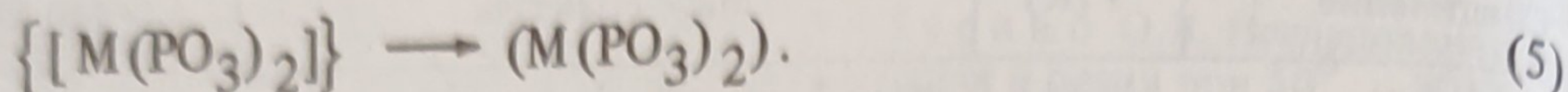


Хлориды цинка и кадмия испаряются конгруэнтно с небольшой степенью димеризации.

На основании расшифровки масс-спектров метафосфатов цинка и кадмия сделан вывод, что метафосфаты цинка и кадмия при нагревании диссоциируют по схеме



В масс-спектре паров метафосфаты цинка зарегистрированы ионные токи $Zn(PO_3)_2^+$, $ZnPO_2^+$, $ZnPO^+$, указывающие на процесс прямого испарения метафосфата:



Масс-спектрометрическое исследование состава паров стеклообразующих систем показало на слабое взаимодействие между хлоридом и фосфатом. Масс-спектры паров стекол приведены в табл. 2.

Из анализа данных таблицы следует, что первоначально у всех стекол улетучивается $ZnCl_2$, так как в масс-спектре паров появляются ионные токи $ZnCl_2^+$, $ZnCl^+$ в соотношении, отвечающем масс-спектру индивидуального $ZnCl_2$ [7]. При более высоких температурах в масс-спектрах паров стекол появляются ионные токи PO^+ , PO_2^+ , $POCl^+$, PO_2Cl^+ , $POCl_2^+$, $POCl_3^+$, $P_3O_7^+$, $P_4O_{10}^+$ и другие, что свидетельствует о переходе в пар молекул оксихлоридов и оксидов фосфора. Проведенная расшифровка показала, что ионы $POCl_3^+$ и PO_2Cl^+ являются молекулярными; появление ионных токов $P_4O_{10}^+$, $P_4O_9^+$, $P_3O_7^+$ и других связано с ионизацией молекул P_4O_{10} , образующихся при термодиссоциации метафосфатов по схемам (1) и (2). Соотношение ионных токов PO^+ , PO_2^+ , $P_3O_7^+$, $P_4O_{10}^+$, наблюдаемых в парах стекла, значительно отличается от их соотношения в индивидуальных метафосфатах. Вероятно, кроме процесса диссоциации метафосфатов, в стекле протекают процессы диссоциации иных форм фосфатов.

В стеклах системы $Cd(PO_3)_2 - ZnCl_2$, $Zn(PO_3)_2 - CdCl_2$ наблюдается взаимодействие, приводящее к образованию и переходу в пар хлоридов металлов PO , PO_2 , Cd , Zn , O_2 , P_4O_{10} , $POCl_3$, PO_2Cl , $Zn(PO_3)_2$.

Результаты масс-спектрометрического анализа были сравнены с результатами химического анализа тех же стекол (табл. 3). Из соотношения потерь отдельных элементов по известной методике [8] вычислены наиболее вероятные летучие соединения в исследуемой системе. Расчет по данным химического анализа показывает, что основной компонентом улетучивания стекол является хлорид цинка, потери которого составляют более 50% и снижаются лишь в стеклах системы $Cd(PO_3)_2 - ZnCl_2$.

Наиболее вероятным является то, что фосфор улетучивается в виде PCl_5 . Наблюдаются также значительные потери хлоридов металлов кальция, бария, кадмия.

Масс-спектрометрический анализ позволил установить наличие в парах стекол хлорида цинка, давление которого значительно превышает давления остальных компонентов пара. Фосфор испаряется из стекол в виде оксидов P_4O_{10} , PO_2 , PO . Масс-спектрометрическим методом не отмечено наличия в парах молекул PCl_5 , MCl_2 ($M = Ca, Sr, Ba$), зафиксированы молекулы $POCl_3$, PO_2Cl ; а в стеклах системы $Zn(PO_3)_2 - CdCl_2$, $Cd(PO_3)_2 - ZnCl_2$ также молекулы $(CdCl_2)$, (Cd_2Cl_4) , (Zn) , (Cd) , (O_2) , $(Zn(PO_3)_2)$.

По данным обоих методов, различие в составе паров может быть вызвано тем, что масс-спектрометрическим методом изучался состав паров стекол, в которых закончен процесс стеклообразования, химическим же анализом

Табл. 2. Масс-спектры паров стекол

Система	Т.К.	Масс-спектр	Состав паров
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2 - \text{ZnCl}_2$	520-1110	ZnCl_2^+ , ZnCl^+ , Zn^+ , Zn_2Cl_3^+ , $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , PO_2^+ , PO^+ , POCl^+ , PO_2Cl^+ , POCl_2^+ , POCl_3^+	$(\text{P}_4\text{O}_{10})$, (ZnCl_2) , (Zn_2Cl_4) (POCl_3) , (PO_2Cl)
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{ZnCl}_2$	530-1120	ZnCl_2^+ , ZnCl^+ , Zn^+ , Zn_2Cl_3^+ , $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , PO_2^+ , PO^+ , POCl^+ , PO_2Cl^+ , POCl_2^+ , POCl_3^+	$(\text{P}_4\text{O}_{10})$, (ZnCl_2) , (Zn_2Cl_4) , (POCl_3) , (PO_2Cl)
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{ZnCl}_2$	510-1110	ZnCl_2^+ , ZnCl^+ , Zn^+ , Zn_2Cl_3^+ , $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , PO_2^+ , PO^+ , POCl^+ , PO_2Cl^+ , POCl_2^+ , POCl_3^+	$(\text{P}_4\text{O}_{10})$, (ZnCl_2) , (Zn_2Cl_4) , (POCl_3) , (PO_2Cl)
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{ZnCl}_2$	530-890	ZnCl_2^+ , ZnCl^+ , Zn^+ , Cd^+ , Zn_2Cl_3^+ , $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , PO_2^+ , PO^+ , POCl^+ , PO_2Cl^+ , POCl_2^+ , POCl_3^+ , O_2^+	(ZnCl_2) , (Zn_2Cl_4) , (Cd) , $(\text{P}_4\text{O}_{10})$, (PO_2) , (PO) , (O_2) , (POCl_3) , (PO_2Cl)
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{CdCl}_2$	500-970	Cd^+ , CdCl^+ , CdCl_2^+ , Cd_2Cl_3^+ , Zn^+ , ZnCl^+ , ZnCl_2^+ , Zn_2Cl_3^+ , $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , PO_2^+ , PO^+ , O_2^+ , POCl^+ , POCl_2^+ , PO_2Cl^+ , POCl_3^+ , $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2^+$, ZnPO_2^+ , ZnPO^+	(CdCl_2) , (Cd_2Cl_4) , (ZnCl_2) , (O_2) , (Zn_2Cl_4) , (Zn) , (Cd) , $(\text{P}_4\text{O}_{10})$, (PO_2) , (PO) , (POCl_3) , (PO_2Cl) , $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$

устанавливалась разница между составами шихты и стекла.

Из всего сказанного можно сделать вывод: потери ионов-модификаторов происходят только до завершения процесса стеклообразования. В пользу такого вывода говорит также тот факт, что потери веса в процессе перевара в 10 раз меньше потерь при варке его из шихты. Важным результатом аналитического исследования хлорфосфатных стекол можно считать установление связи хлора и фосфора в стекле, т.е. возможное встраивание хлора в фосфор-кислородную сетку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние фторидов элементов I-III групп на оптические свойства / Г.Т.Петровский, В.Е.Галант, Л.Н.Урусовская, Р.Н.Шакирова - ФХС, 1979, 5, с.102-109.
2. Исследование стеклообразования в некоторых фосфатных системах, содержащих

Табл. 3. Сравнение синтетического и

Система	Содержание хлорида, мол. %	Состав по синтезу, ат. %				
		Zn	Cl	M	P	O
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2 - \text{ZnCl}_2$	30 - ZnCl_2	4,17	8,33	9,72	19,44	58,33
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{ZnCl}_2$	30 - ZnCl_2	4,16	8,33	9,72	19,45	58,34
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{ZnCl}_2$	30 - ZnCl_2	4,16	8,32	9,73	19,43	58,36
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{ZnCl}_2$	30 - ZnCl_2	4,16	8,34	9,72	19,44	58,34
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{CdCl}_2$	30 - CdCl_2	9,79	7,99	3,99	19,56	58,67
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{CdCl}_2$	20 - CdCl_2	10,31	4,89	2,45	20,58	61,77

бром и хлор/В.Н.Полукин, Л.Н.Урусовская, Т.В.Смирнова, И.О.Баранова. - ФХС, 1979, 5, №3, с.303-307. 3. Использование метода сравнения при масс-спектральных исследованиях состава пара многокомпонентных стеклообразующих систем/Л.Я.Крисько, И.А.Ратковский, В.А.Ашуйко, Л.Н.Урусовская. - В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1978, вып. 13, с.116. 4. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для проведения высокотемпературных термодинамических исследований/И.А.Ратковский, В.М.Тарасенков, В.А.Ашуйко, С.Э.Яечко. - В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1976, вып.11, с.105-111. 5. Масс-

аналитического составов стекол

Состав по анализу, ат. %					Наиболее вероятные летучие соединения, отн. ед.
Zn	Cl	M	P	O	
3,00	1,20	10,85	20,47	64,48	ZnCl ₂ -58 PCl ₅ -38 Zn(PO ₃) ₂ -4
2,54	1,02	10,27	21,10	65,07	ZnCl ₂ -64 CaCl ₂ -18 PCl ₅ -18
2,27	1,87	10,43	21,03	64,40	ZnCl ₂ -76 BaCl ₂ -10 PCl ₅ -14
3,84	4,12	9,32	20,45	62,27	ZnCl ₂ -31 CdCl ₂ -54 PCl ₅ -15
8,97	4,47	3,72	20,69	62,15	ZnCl ₂ -72 CdCl ₂ -26 PCl ₅ -2
9,61	2,73	2,38	21,33	63,95	ZnCl ₂ -81,5 CdCl ₂ -12,5 ZnO -6

спектральное исследование процесса парообразования метафосфатов калия, кальция и алюминия. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975, 11, №1, с.112–116. 6. Ашуйко В.А., Урусовская Л.Н., Ратьковский И.А. Масс-спектрометрическое исследование Sr(PO₃)₂ ЖФХ, 1975, 49, № 3, с.812. 7. Новикова Л.Н. Масс-спектрометрическое исследование хлоридов 3d-элементов: Автореф. дис. канд. хим. наук, М., 1978. 8. Урусовская Л.Н. Расчетный метод определения потерь щелочей из стекловых расплавов в процессе улетучивания. — В сб.: Методы исследования технологических свойств стекла: Мат-лы Всесоюзн. отрасл. совещ. М., 1970, с. 143–148.