

УДК 546.655.3

Н.П. Вассель, С.С. Вассель, И.В. Мардиросова

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ МЕТАФОСФАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И РУБИДИЯ

Комплексом методов физико-химического анализа изучены диаграммы плавкости систем $RbPO_3 - M^{III}(PO_3)_3$. В системах установлено образование нового соединения при соотношении компонентов 1:1. Для выделенной новой фазы определены некоторые физико-химические константы.

Введение

Конденсированные фосфаты поливалентных металлов обладают уникальным строением и свойствами, являясь представителями класса неорганических полимеров. Эти соединения используются в качестве огнеупорных, связующих, электроизоляционных и лазерных материалов. Интерес вызывают и фосфатные стекла, анионная сетка которых строится из связей P – O. При этом каждый тетраэдр PO_4 имеет не более трех связей с соседними тетраэдрами (три мостиковых атома кислорода), в то время как в подобную частицу SiO_4 входят четыре мостиковых атома кислорода. Поэтому фосфатные стекла имеют потенциально меньшую связанность анионного мотива, чем силикатные. Они имеют такие преимущества перед силикатными, как более высокий показатель преломления и лучшая пропускная способность в ультрафиолетовом спектре.

Химия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов изучалась в основном на примере соединений алюминия и редкоземельных элементов, причем обнаружены существенные различия в составе, строении и свойствах этих фосфатов. Однако, конденсированные фосфаты других элементов все еще недостаточно изучены.

Соединения на основе трехвалентных металлов обладают богатым набором уникальных свойств. Например, вещества, содержащие галлий, используют в вычислительных устройствах и радарных установках, термоэлементах для солнечных батарей и полупроводниковых приборах ракетной техники, в изготовлении лазеров и создании люминесцентных веществ, в оптических приборах и электронной технике, в качестве цветных оптических сенсоров, биосенсоров и катализаторов органических реакций, в составе светоотражающих и полупроводящих покрытий.

Включение в сферу рассмотрения метафосфатов галлия и церия расширит наши знания в области химии неорганических полимеров и позволит получить ряд новых материалов, обладающих ценными физико-химическими свойствами.

Методика эксперимента

Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем $RbPO_3 - M^{III}(PO_3)_3$, ($M^{III} - Ce, Ga$) изучены термогравиметрическим методом на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи.

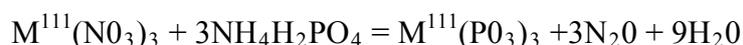
Условия измерений: ТГ – 50мг; ДТА – 1/5; ДТГ – 1/10, скорость нагревания/охлаждения 10 град/мин; температуру измеряли с помощью платина-платинородиевых термопар; исследуемые образцы помещали в платиновые тигли. Точность измерения температуры $\pm 3^\circ C$. Калибровка прибора проведена при тех же условиях, что и эксперимент, с использованием индивидуальных солей с известными значениями температур плавления. Классификация исходных солей «х.ч.».

Образцы для исследований готовили с содержанием от 0 до 100 молекулярных процентов второго компонента – метафосфата трехвалентного металла.

Синтез исходных веществ

Синтез метафосфатов поливалентных металлов из растворов сопровождается, как правило, образованием побочных продуктов. Кроме того, осадки, подвергающиеся дальнейшей термообработке, часто получают в виде гелей и обладают высокой адсорбционной способностью, поэтому содержат примесные фазы.

В настоящей работе метафосфаты трехвалентных металлов получены методом твердофазных реакций [1]. Для этого были использованы нитраты висмута, церия, галлия и однозамещенный фосфат аммония, взятые в стехиометрических отношениях, которые тщательно растирали в агатовой ступке до тонкого порошка и медленно нагревали в платиновой чашке при непрерывном перемешивании. Реакционную смесь обводняли и гомогенизировали при 100–300°C, дальнейшее нагревание приводило к обильному выделению газообразных продуктов с последующим плавлением. Происходящий химический процесс выражается уравнением:



Расплавы исходных метафосфатов и их смесей при охлаждении легко образуют стекла. Для получения кристаллических образцов применяли принудительную кристаллизацию и продолжительный отжиг (60–80 ч). Температура отжига была на 50–80°C ниже температуры плавления, таким образом, достигалось равновесное состояние.

Идентификацию продуктов синтеза в кристаллическом состоянии проводили по их температурам плавления, дифрактограммам, снятым на установке ДРОН-3 и ИК спектрам, которые записывали на приборе «Specord-75 ИК», в интервале 1600–400 см⁻¹.

Анионный состав метафосфатов изучали методом бумажной хроматографии параллельно в кислом и щелочном растворителях [2]. Хроматографированию подвергали не труднорастворимые метафосфаты, а соответствующие поликислоты, полученные ионным обменом со смолой КУ-2. Кристаллизационная способность стекол изучалось методом массовой кристаллизации. Температуры размягчения и растекания стекол определяли термографически. Степень кристаллизации оценивали по шестибальной шкале [3].

Результаты и их обсуждение

По совокупности результатов термогравиметрического анализа построены диаграммы состояния систем $RbPO_3 - M^{111}(PO_3)_3$, где $M^{111} - Ce, Ga$. Установлено, что взаимодействие исходных компонентов в исследуемых системах сопровождается образованием нового соединения типа $RbM^{111}(PO_3)_4$ при соотношении компонентов 1:1.

Система $RbPO_3 - Ce(PO_3)_3$. Кривые нагревания сплавов системы, начиная с 30 мол. % до 85 мол. % $Ce(PO_3)_3$ фиксируют эндоэффект при 892 °C, указывающий на образование новой фазы, плавящейся инконгруэнтно. Точке, отвечающей невариантному эвтектическому равновесию, соответствует состав 17 мол. % $Ce(PO_3)_3$ с температурой плавления 698°C.

Система $RbPO_3 - Ga(PO_3)_3$. Смешанный двойной полифосфат $RbGa(PO_3)_4$ плавится инконгруэнтно при 785°C. Перитектический состав содержит 20 мол. % $Ga(PO_3)_3$. Эвтектика соответствует 15 мол. % $Ga(PO_3)_3$ и плавится при 580°C [4].

Рентгенограммы образцов исходных компонентов и промежуточных сплавов подтверждают существование новой фазы в исследованных системах.

Строение и свойства полученных фосфатов

Известны конденсированные фосфаты состава $M^1M^{111}(PO_3)_4$ двух типов: полифосфаты, в которых анион представлен в виде полифосфатной цепи, и циклофосфаты,

в которых анион состоит из кольца, образованного тетраэдрами PO_4 . Методами инфракрасной спектроскопии и бумажной хроматографии изучено строение анионов выделенных соединений. Анализ колебательных спектров и их сопоставление со спектрами цепных полифосфатов показывает, что соединение $\text{RbGa}(\text{PO}_3)_4$ является полифосфатом. Колебательные спектры полифосфатов имеют различия между собой, но можно найти некоторые общие черты. Для всех полифосфатов характерным является наличие нескольких полос в области $\nu_{\text{as}} \text{PO}_3$ (самая высокая из которых находится около 1000 см^{-1} и самая низкая – около 870 см^{-1}) и существование валентных колебаний ν_{s} групп PO_3 – в области $680\text{--}790 \text{ см}^{-1}$.

Анализ колебательных спектров соединения на основе метафосфата церия показывает, что анион соединения имеет циклическую структуру. В области частот валентных ассиметричных колебаний групп PO_2 наблюдается три полосы пропускания ($1\ 320$, $1\ 290$, $1\ 240 \text{ см}^{-1}$). В области $\nu_{\text{as}} \text{PO}_3$ находится лишь одна слабая и широкая полоса ($1\ 035 \text{ см}^{-1}$) и в области $\nu_{\text{s}} \text{PO}_3$ узкий дуплет (733 и 712 см^{-1}). Высказанные предположения о строении полученных метафосфатов подтверждают данные бумажной хроматографии.

$\text{RbGa}(\text{PO}_3)_4$ – степень конденсации настолько велика, что фосфатные пятна оставались на старте и давали информацию о присутствии высокомолекулярных фосфатов.

$\text{RbCeP}_4\text{O}_{12}$ – на хроматограмме четко фиксировалось единственное пятно, соответствующее тетраметафосфатному аниону.

Все полученные соединения в исследуемых системах могут находиться как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии. Ниже в таблице приведены значения характеристик, полученных экспериментально (плотность, теплота плавления, показатель преломления) и вычисленных по формуле (рефракция, энтропия).

Таблица – Физико-химические характеристики синтезированных соединений

| Соединение | $\text{RbGa}(\text{PO}_3)_4$ | $\text{RbCe}(\text{PO}_3)_4$ |
|--|------------------------------|------------------------------|
| Температура плавления, °С | 785 | 892 |
| Теплота плавления ΔH , кДж/моль | 8,57 | 4,69 |
| Энтропия плавления, ΔS , Дж/моль·К | 8,07 | 4,03 |
| Плотность, г/см ³ | 2,854 | 3,370 |
| Показатели преломления | | |
| n_g | 1,628 | 1,607 |
| n_p | 1,618 | 1,590 |
| $n_g - n_p$ | 0,010 | 0,017 |
| Рефракция | | |
| $R_{\text{эск}}$ | 54,27 | 54,86 |
| $R_{\text{аддит}}$ | 53,04 | 54,10 |
| Электропроводность σ , см/м при 25 °С | $4,5 \cdot 10^{-6}$ | $6,12 \cdot 10^{-8}$ |
| Энергия активации кДж/моль | 68,93 | 74,78 |

Устойчивость соединения является одной из важных характеристик, которая зависит от природы составляющих атомов и их связей. Она тесно связана с их кристаллохимическими особенностями. Установлено, что устойчивость смешанных метафосфатов снижается с увеличением порядкового номера трехвалентного металла. При переходе от галлия к церию она уменьшается. Соединение $\text{RbGa}(\text{PO}_3)_4$ является одним из самых стабильных двойных метафосфатов этого типа. При высоких температурах

соединения разлагаются на ортофосфаты и стекла ультрафосфатных составов. Диссоциация протекает по схеме:



Дериватографическим анализом установлено, что соединения не показывают термического разложения до 1 000°C.

Заклучение

Результаты электронно-микроскопических исследований позволили заключить, что полученные соединения отличаются невысокой степенью кристалличности и принадлежат к гексагональной или ромбической сингонии. В мотиве кристаллической решетки доминируют особенности структуры $RbPO_3$ или метафосфата трехвалентного металла, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

Электропроводность выявленных соединений имеет небольшие величины. При повышении температуры электропроводность значительно увеличивается лишь соединения, синтезированного на основе метафосфата галлия. Вероятно, рыхлая макроструктура $Ga(PO_3)_3$ обеспечивает высокую подвижность катиона рубидия.

Стеклообразное состояние выделенных соединений характеризуется следующими значениями плотностей: 2,736–3,110 г/см³ – и показателями преломления $n = 1,591–1,674$. Для фосфатно-галлиевого комплекса установлен класс кристаллизационной способности – 480-II.

Полученные соединения и композиции на их основе могут быть использованы при создании новых материалов с заданными физико-химическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорян, А.И. Синтез полифосфатов одно-трехвалентных металлов / А.И. Григорян [и др.] // Изв. СКНЦ ВШ. Естественные науки, 1997. – № 2. – С. 57–59.
2. Бухалова, Г.А. Фазовые равновесия в системе из метафосфатов калия и висмута / Г.А. Бухалова, Р.С. Фаустова, М.А. Савенкова // Журн. прикл. химии, 1977. – Т. 50. – Вып. 1. – С. 171–173.
3. Павлушкин, Н.М. Практикум по технологии стекла и ситалов / Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходаковская. – М. : Промстройиздат, 1980 – 509 с.
4. Вассель, Н.П. Диаграмма плавкости $Ga(PO_3)_3 - RbPO_3$ и свойства соединения $RbGa(PO_3)_4$ / Н.П. Вассель, М.А. Савенкова, И.В. Мардиросова // Журн. неорг. хим, 1996. – Вып. 41. – № 2. – С. 294–296.

N.P. Vassel, S.S. Vassel, I.V. Mardirosova. Thermal Research of Systems with Participation of Metaphosphates of Trivalent Metals and Rubidium

The diagrams of fusibility of systems $RbRO_3 - M^{III} (PO_3)_3$ are studied with the complex of methods of physical and chemical analysis The formation of new connection is established in the system at a parity of components 1:1. For the allocated new phase some physical and chemical constants are defined

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 02.09. 2011 г.