

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КРС МЕТАФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.Ф. Банишев, Ю.К. Воронько, В.В. Осико, А.А. Соболев

УДК 535.37.54

*Методом КРС исследованы закономерности в характере плавления и строение расплавов ряда метафосфатов щелочных металлов  $MPO_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ). Обнаружена зависимость структуры фосфоро-кислородного мотива метафосфатов от степени перегрева расплава и вида щелочного металла.*

Существование в конденсированных фосфатах фосфорно-кислородных группировок с прочной ковалентной связью открывает широкие возможности для применения комбинационного рассеяния света (КРС) с целью изучения характера плавления и строения расплавов этих веществ.

Ранее в работе /1/ было проведено исследование структуры полифосфатов натрия и калия методом КРС. Было установлено, что спектры КРС их расплавов обусловлены внутренними колебаниями сложных анионов, которые сохраняют цепочечное строение в расплавленном состоянии.

В настоящей работе методом КРС исследованы закономерности в характере плавления в ряду метафосфатов  $LiPO_3$ ,  $NaPO_3$ ,  $KPO_3$ ,  $RbPO_3$ ,  $CsPO_3$  и поведение расплавов этих веществ при значительном перегреве.

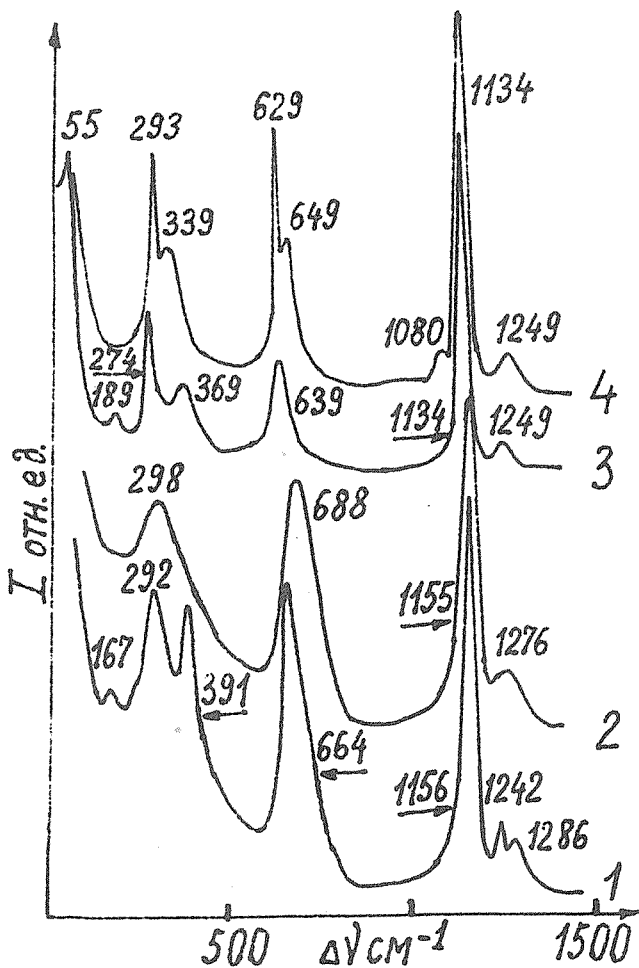
Образцы для исследования были получены в виде поликристаллов методом охлаждения расплава. Регистрация спектров КРС проводилась на спектрометре "Спекс-Рамалог", при температурах 20-1500 °С по методике, описанной в работе /2/.

Известно, что анионные мотивы фосфатов с составом  $M_2O/P_2O_5 = 1$  могут иметь циклическое или цепочечное строение /3-4/. Способ построения фосфорно-кислородного мотива должен проявляться в спектрах КРС. В частности, для цепочечных фосфатов в области частот 600-700  $cm^{-1}$ , соответствующей интервалу валентных колебаний мостиковой связи P-O-P, должна наблюдаться одна линия КРС, а для циклических - ряд колебательных частот.

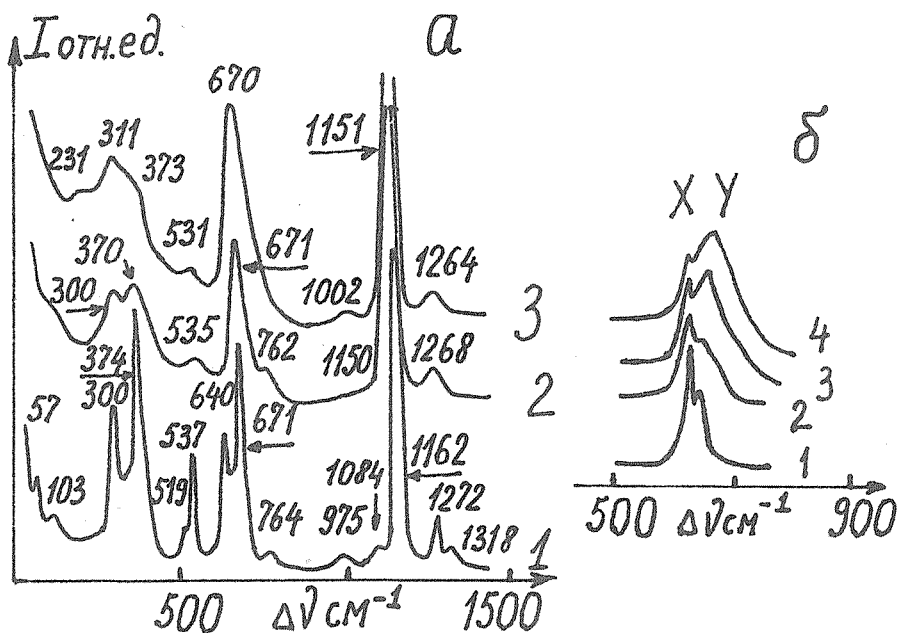
Ранее было надежно установлено, что метафосфат натрия в области температур, предшествующих плавлению, является циклическим фосфатом /3/.

Анализ спектров КРС исследованных метафосфатов в области предплавления

ления также показал, что спектры КРС  $\text{NaPO}_3$  заметно отличаются от спектров  $\text{MPO}_3$ , где  $\text{M} = \text{Li, K, Rb, Cs}$ , в то время как между последними наблюдается качественное сходство. В этой связи является разумным идентифицировать строение  $\text{MPO}_3$ , с  $\text{M} = \text{Li, K, Rb, Cs}$  в области предплавления как цепочеч-



Р и с. 1. Спектры КРС метафосфатов лития ( $T_{\text{пл}} = 652^\circ\text{C}$ ) и цезия ( $T_{\text{пл}} = 732^\circ\text{C}$ ) перед плавлением и в расплавленном состоянии:  $\text{LiPO}_3$ ,  $648^\circ\text{C}$  (1);  $655^\circ\text{C}$  (2);  $\text{CsPO}_3$ ,  $700^\circ\text{C}$  (3);  $750^\circ\text{C}$  (4)



Р и с. 2 а) Спектры КРС метафосфата натрия перед плавлением и в расплавленном состоянии ( $T_{\text{пл}} = 627^{\circ}\text{C}$ ):  $T = 600^{\circ}\text{C}$  (1);  $650^{\circ}\text{C}$  (2);  $700^{\circ}\text{C}$  (3)  
 б) Спектры КРС расплавов метафосфатов в области частот  $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ :  $\text{CsPO}_3$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  (1);  $\text{RbPO}_3$ ,  $1260^{\circ}\text{C}$  (2);  $\text{RbPO}_3$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  (3);  $\text{KPO}_3$ ,  $850^{\circ}\text{C}$  (4)

ное. В пользу этого говорит существование одной линии в спектрах КРС в области частот  $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$  для этих метафосфатов. На рис. 1, 2 для иллюстрации и сравнения показаны спектры КРС  $\text{MPO}_3$  с  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$ .

Интересное поведение циклических анионов в  $\text{NaPO}_3$  наблюдается в расплавленном состоянии при повышении температуры вблизи точки плавления. Так, если спектры КРС расплавов  $\text{MPO}_3$  с  $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  с повышением температуры практически не менялись, кроме температурного уширения и сдвига линий, то спектр КРС расплава  $\text{NaPO}_3$  претерпевал изменения в области температур  $\Delta T = 50\text{--}70^{\circ}\text{C}$  выше точки плавления, все более утрачивая особенности, свойственные циклическому строению анионов (рис. 2а). Это явление можно объяснить сохранением циклического строения анионов в  $\text{NaPO}_3$  в расплаве вблизи точки плавления, а затем их перестройкой в длинные цепи при перегреве расплава.

Привлекает внимание тенденция к сужению линий в спектрах КРС расплавов при движении по ряду метафосфатов  $\text{LiPO}_3 \rightarrow \text{CsPO}_3$ , а также поведение спектральной линии в области  $\Delta\nu = 600\text{-}700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентному колебанию мостиковой связи P-O-P. Как видно из рис. 2б, при переходе от  $\text{LiPO}_3$  к  $\text{CsPO}_3$  в спектрах КРС расплавов на низкочастотном крыле широкой полосы Y, начиная с  $\text{KPO}_3$ , появляется и растет по интенсивности линия X, которая становится доминирующей в  $\text{CsPO}_3$ . Такой же эффект перераспределения интенсивностей в пользу линии X имеет место и при увеличении температуры расплава (рис. 2б). Обнаруженное нами явление расщепления колебания связи P-O-P в расплавах  $\text{MPO}_3$  с  $\text{M} = \text{K, Rb}$  и  $\text{Cs}$  можно объяснить появлением упорядоченных цепей с фиксированным углом мостиковой связи, наряду с цепями, в которых имеет место вариация углов P-O-P.

Причиной упорядочения цепей в расплаве может быть электролитическая диссоциация, в результате которой сложные анионы, благодаря большой концентрации отрицательных зарядов, ведут себя как "жесткие стержни" /3/. Из-за взаимного отталкивания зарядов цепи могут растягиваться. При этом углы P-O-P и длины мостиковых связей несколько увеличиваются. Поэтому частота P-O-P колебания в упорядоченной цепи X меньше, чем в неупорядоченной Y (рис. 1, 2б).

Поскольку степень электролитической диссоциации растет с увеличением ионности связи и с повышением температуры, то должна иметь место тенденция к возрастанию доли упорядоченных цепей при движении в ряду метафосфатов от  $\text{KPO}_3$  к  $\text{CsPO}_3$ , а также при увеличении степени перегрева расплава, что и наблюдалось в эксперименте. Отсутствие расщепления P-O-P колебания в расплавах  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{NaPO}_3$  согласуется с меньшей величиной степени электролитической диссоциации для  $\text{M} = \text{Li, Na}$ , вследствие чего цепи должны приобретать форму "гибких стержней" /3/. При этом больший, чем для модели "жестких стержней", разброс величин углов P-O-P связи может быть причиной уширения линии КРС для этого типа колебаний.

Поступила в редакцию 16 декабря 1983 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bues, H.W. Gehrke, Z. Anorg. Allgem. Chem., 288, 291 (1958).
2. Ю.К. Воронько и др., ФТТ, 22, 1034 (1980).
3. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962 г.
4. А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатьев, Колебательные спектры сложных окислов, "Наука", Л., 1975 г.