

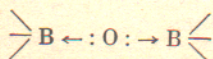
УДК 543.42.062+546.73+546.273

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик И. В. ТАНАНАЕВ, Б. Ф. ДЖУРИНСКИЙ, Х. М. РАХИМБЕКОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТР ИОНОВ Co^{2+} В ЩЕЛОЧНО-БОРАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Увеличение содержания щелочного окисла в кобальтсодержащих щелочно-боратных стеклах приводит к переходу кобальта из октаэдрической координации в тетраэдрическую ⁽¹⁻³⁾. Этот переход может быть объяснен увеличением донорных свойств атомов кислорода по мере обогащения системы атомами кислорода, несущими избыточный отрицательный заряд ⁽²⁾. Характерно, что первые порции щелочного окисла, добавляемые к B_2O_3 (до 13 мол. %), не влияют на координационное состояние ионов Co^{2+} . Это объясняется тем, что первоначальные порции активных атомов кислорода расходуются на перевод бора из тригональной координации в тетраэдрическую с образованием мостиковых связей по донорно-акцепторной схеме ⁽⁴⁾



По-видимому, лишь немостиковые атомы кислорода способны переводить кобальт из октаэдрической координации в тетраэдрическую.

В настоящей работе исследовалось влияние температуры на координационное состояние ионов Co^{2+} в стеклообразном и расплавленном B_2O_3 , а также в стеклах и расплавах состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot$

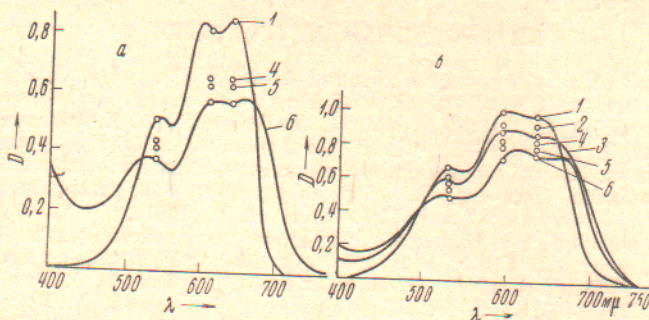


Рис. 1. Влияние температуры на спектр поглощения Co^{2+} в стеклах и расплавах $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (а), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (б). 1 — 25°, 2 — 550°, 3 — 600°, 4 — 650°, 5 — 700°, 6 — 750° С. Концентрация красителя: а — 0,005; б — 0,0078 г-ион Co^{2+} на литр

$\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Стекла варились в платиновом тигле при 900° С в течение 18 час. Исходные компоненты: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , H_3BO_3 , CoCO_3 . Измерения пропускания образцов производились на спектрофотометре СФ-4, оборудованном печным блоком для высокотемпературных измерений ⁽⁵⁾.

Исследуемый расплав заливался в прямоугольную кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см, которая с помощью кюветодержателя из нержавеющей стали располагалась в печном блоке на пути проходящего пучка света. Кварцевая кювета сравнения расплавом не заполнялась. Измерения начинались при максимальной температуре 750° и в дальнейшем продолжались в ходе постепенного охлаждения печного блока

со скоростью 3—5° в мин. Температура блока измерялась при помощи градуированной хромель-алюмелевой термопары. При температурах стеклования образцы и кювета растрескивались: вследствие различия в коэффициентах линейного расширения материала кюветы и образующегося в ней

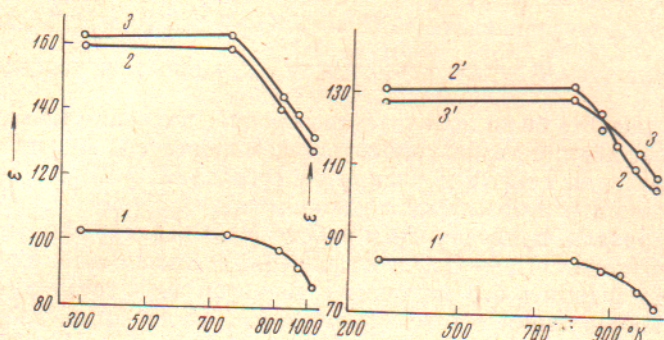


Рис. 2. Молярные коэффициенты поглощения Co^{2+} в расплавах и стеклах $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (а), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (б) как функция температуры. а (длина волны в мμ): 1 — 540, 2 — 610, 3 — 640; б: 1' — 530, 2' — 590, 3' — 630

стекла, и опыты прекращались. Измерения пропускания при более низких температурах производились на плоских образцах стекла с известной толщиной.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1—3. В стекле состава $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ весь кобальт находится в тетраэдрической координации (2); увеличение температуры приводит к снижению оптической плотности расплава, расширению полосы поглощения и появлению интенсивной полосы в ближней у.-ф. части спектра. Общие изменения спектра рис. 1а свидетельствуют об уменьшении ближнего порядка вблизи центрального иона — иона Co^{2+} .

В стекле состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ не весь кобальт находится в тетраэдрической координации, но, если судить по величинам молярных коэффициентов поглощения (рис. 2), — лишь 80% от общего содержания кобальта. Однако, как видно из рис. 1б, увеличение температуры и в этом случае ведет к увеличению беспорядка в сфере ближайшего окружения центрального иона.

Сравнение рисунков 1 и 3 показывает, что в стекле состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$, где практически весь кобальт находится в октаэдрической координации (кривая 1, рис. 3), увеличение температуры вызывает резкое увеличение доли кобальта, находящегося в тетраэдрической координации.

При оценке доли тетраэдрического кобальта мы исходили из следующих соображений. В области 600 мμ октаэдрически координированный кобальт практически не поглощает, и все поглощение может быть связано с кобальтом, находящимся в тетраэдрической координации. С изменением температуры меняется молярный коэффициент поглощения вследствие нарастания различных искажений координационного полиэдра. Наиболее стабильен молярный коэффициент поглощения при $\lambda = 660$ мμ, что обуслов-

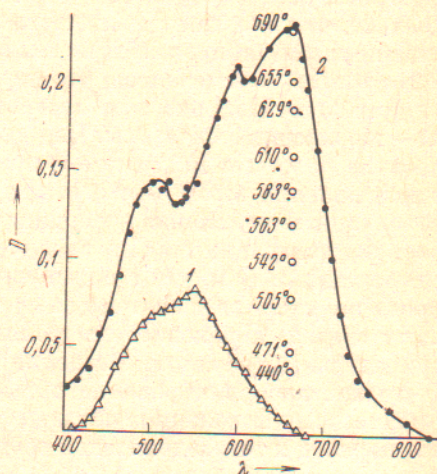


Рис. 3. Влияние температуры на спектр (λ , мμ) 0,0069 M раствора CoO в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$. 1 — 25°, 2 — 700° С

лено смещением полосы поглощения тетраэдрического кобальта в длинноволновую область при увеличении температуры (см. рис. 1).

Используя зависимость $D_{\lambda_{660}} = f(T)$, можно рассчитать долю тетраэдрически координированного кобальта при различных температурах, константы нестойкости $K_i = C_{\text{тетр}} / (C_{\text{общ}} - C_{\text{тетр}})$ и ΔH диссоциации октаэдрического комплекса по уравнению $\text{CoO}_6 \rightleftharpoons \text{CoO}_4 + 2\text{O}$. Расчет ΔH производился по формуле

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_1T_2} \quad \text{для пар всех соседних значений}$$

K_i . При расчете было использовано среднее значение молярного коэффициента поглощения тетраэдрического комплекса ε_{660} мμ, полученное на основе данных для стекол и расплавов состава $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. При расчете молярных концентраций кобальта использовались значения плотности расплава-растворителя, приведенные в работе (6). Среднеарифметическое значение ΔH перехода $\text{CoO}_6 \rightarrow \text{CoO}_4$ составляет 9 ± 2 ккал/г-ион Co^{2+} .

Интересно сравнить это значение с энергией экстрастабилизации октаэдрической координации с тетраэдрической. Как известно, энергия стабилизации октаэдрически координированного Co^{2+} равна $8Dq$, а тетраэдрически координированного — $12Dq$. Значения Dq для кислородных координаций составляют: 927 см^{-1} (Co^{2+} в MgO) и 390 см^{-1} (Co^{2+} в ZnO) для октаэдрически и тетраэдрически координированного кобальта соответственно (7). Следовательно, энергия стабилизации CoO_6 составляет 7415 см^{-1} (21 ккал) и CoO_4 — 4680 см^{-1} (13 ккал). Энергия экстрастабилизации октаэдрической координации в сравнении с тетраэдрической составляет 8 ккал. Таким образом, переход $\text{CoO}_6 \rightarrow \text{CoO}_4$ связан с преодолением энергии экстрастабилизации независимо от того, происходит ли это в результате роста концентрации атомов кислорода с повышенными донорными свойствами или в результате увеличения температуры. В свою очередь, это означает, что энергия связи шести атомов кислорода с ионом Co^{2+} равна энергии связи четырех атомов кислорода в тетраэдрическом комплексе.

В работе (2) отмечалось, что переход кобальта из октаэдрической координации в тетраэдрическую совершается через промежуточные комплексы — искаженные октаэдры. Вид спектра рис. 3 (в частности, интенсивное развитие полосы с максимумом при 500 мμ) указывает на то, что аналогичное явление имеет место и при повышении температуры. Это значит, что механизм изменения координационного состояния в обоих случаях (рост концентрации Na_2O и увеличение температуры) одинаков. Различие состоит лишь в том, что с повышением температуры активные атомы кислорода появляются в системе за счет разрыва донорно-акцепторных мостиковых связей, порождающего концевые атомы кислорода с избыточным отрицательным зарядом. Введение одного, двух или трех таких атомов в сферу шестикординированного кобальта приводит к тетрагональному или ромбическому искажению октаэдра; введение четырех таких атомов вызывает переход к тетраэдрической координации.

Интересные результаты получены в опыте с чистым расплавленным борным ангидридом, содержащим небольшую примесь CoO . В стеклообразном борном ангидриде кобальт имеет октаэдрическую координацию (полоса поглощения с максимумом при 550 мμ). Увеличение температуры приводило к небольшому увеличению поглощения и смещению спектра в длинноволновую область. В целом, спектральные изменения отвечают искажениям октаэдрических группировок и появлению небольшого числа группировок тетраэдрических.

В заключение целесообразно заметить, что находимые при комнатных температурах зависимости координационного числа бора или кобальта от содержания в стекле щелочного окисла не дают термодинамически достоверной картины. В стекле фиксируются те равновесные состояния, которые отвечали температуре стеклования. Поскольку, однако, температуры стеклования изменяются с изменением состава стекла, получаемые данные

относятся к разным температурам и, следовательно, отражают влияние и температуры, и состава, причем фактор температуры обычно является неконтролируемым.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. R. Brode, J. Am. Chem. Soc., 55, 939 (1933). ² Б. Ф. Джури́нский, Неорганические материалы, 1, 272 (1965). ³ C. R. Bamford, Physics and Chem. Glasses, 3, № 6, 189 (1962). ⁴ В. В. Тарасов, Л. В. Семенов, Сборн. Стеклообразное состояние, 3, в. 2, 52 (1963). ⁵ И. В. Тананаев, Б. Ф. Джури́нский, ДАН, 134, 1374 (1960). ⁶ L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc., 36, № 2, 35 (1953). ⁷ P. Pappalardo, D. L. Wood, R. C. Linares, J. Chem. Phys., 35, 2041 (1961).