

УДК 541.133+546.185

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Д. СОКОЛОВА, В. Б. ЛАЗАРЕВ, А. И. СОКЛАКОВ,
В. А. СОКОЛОВ, И. Б. МАРКИНА, О. Л. РЫБАКОВА

ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И ПРОВОДИМОСТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ОРТОФОСФАТА СЕРЕБРА

(Представлено академиком Н. В. Тананасевым 3 I 1975)

Литературные данные по свойствам ортофосфата серебра при высоких температурах скудны (^{1, 2}). Приводимые в этом сообщении результаты дифференциально-термического (д.т.а.), дифференциально-термогравиметрического (д.т.г.а.), рентгенофазового анализов и измерения электропроводности Ag_3PO_4 в широком интервале температур показывают, что существующая выше 505° высокотемпературная модификация этой соли обладает свойствами твердого электролита высокой проводимости (т.э.в.п.) (^{3, 4}).

Ортофосфат серебра получался по методике (⁵) при pH 8,5, в присутствии буры; серебро определялось в виде AgCl , исследуемые образцы содержали 77,2 и 76,7 вес. % Ag (расчет 77,3% Ag). Кривые нагревания д.т.а. записывались на пирометре НТР-64, кривые д.т.г.а.— на дериватографе МОМ, в кварцевых сосудах. Визуальное наблюдение фазовых превращений проводилось на высокотемпературном микроскопе НВО-50, Карл Цейс, Йена. Соотношение величин энтальпий ΔH фазовых переходов находилось методом кривых нагреваний (⁶) с эталонами NaCl , KCl . Дифрактограммы получались на дифрактометре ДРОН с высокотемпературной приставкой ГПТВ-1500, на излучении $\text{CuK}\alpha$, с никелевым фильтром, при комнатной температуре и 560° . Для оценки электропроводности различных модификаций измерялось сопротивление R поликристаллического образца Ag_3PO_4 размером $4 \times 4 \times 4$ мм, на мосте Р-538, при частотах 100 кГц, с вплавленными платиновыми электродами.

Полиморфное превращение Ag_3PO_4 при 495° и плавление при 1012°

отмечены в работе (²). На рис. 1 приведены кривые нагревания одного из наших образцов Ag_3PO_4 . Эндотермический эффект 505° отвечает обратному полиморфному превращению; по наблюдению на высокотемпературном микроскопе, эндотермический эффект $980\text{--}990^\circ$ соответствует плавлению, сопровождающемуся частичным разложением и потерей веса (кривые т.г.а., д.т.г.а.); эффект 940° , по-видимому, отвечает перитектической точке.

Таблица 1

Интенсивности и межплоскостные расстояния полиморфных модификаций ортофосфата серебра

Низкотемпературная модификация		Высокотемпературная модификация	
I	d, Å	I	d, Å
15	4,30	5	4,46
18	3,05	4	3,85
100	2,72	100	2,74
35	2,48	4	2,38
5	2,14	3	2,33
10	1,91	4	2,22
15	1,74	2	2,07
22	1,68	9	1,92
14	1,61	2	1,77
7	1,51	2	1,73
2	1,42	7	1,58
4	1,35		
12	1,33		
3	1,30		

В литературе имеются рентгенографические данные только для низкотемпературной кубической гранецентрированной модификации Ag_3PO_4 (^{7, 8}). Полученная нами при 20° дифрактограмма подобна приведенной и (⁸), дифрактограмма, снятая при 560° (табл. 1), подтверждает образование новой фазы.

Следует заметить, что наиболее интенсивные дифракционные максимумы низко- и высокотемпературных модификаций Ag_3PO_4 отвечают близким величинам межплоскостных расстояний d — соответственно 2,72 и 2,74 Å, интенсивности же остальных дифракционных максимумов существенно ниже; это позволяет предположить, что фазовый переход при 505° происходит с малым искажением основного структурного мотива.

Отмечаемый на кривых д.т.а. эффект 505° по площади превосходит эффект 980°, указывая на большую энтальпию превращения $\Delta H_{\text{пр}}$ по сравнению с энтальпией плавления $\Delta H_{\text{пл}}$. По нашей оценке площадей эффектов на кривых д.т.а. для Ag_3PO_4 найдено, что $\Delta H_{\text{пр}}$ примерно в 3,5 раза больше $\Delta H_{\text{пл}}$. Подобное соотношение энтальпий превращения и плавления наблюдается у веществ,

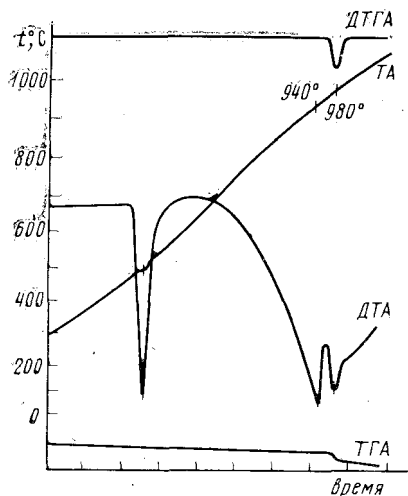


Рис. 1

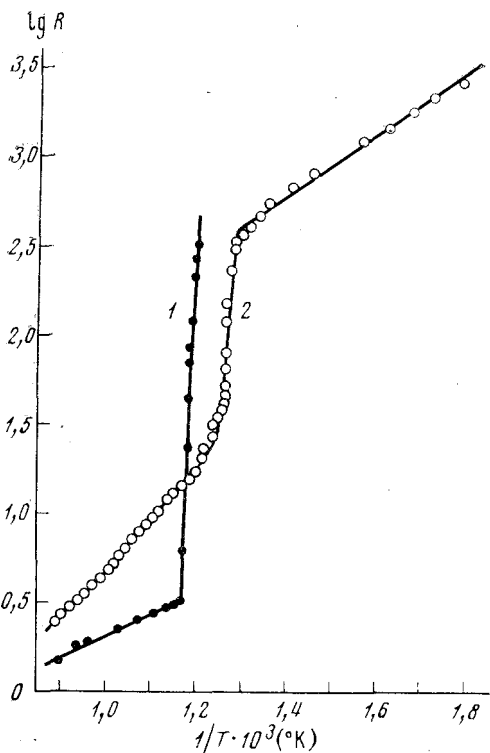


Рис. 2

Рис. 1. Кривые нагревания ортофосфата серебра. д.т.г.а. — дифференциально-термогравиметрический, т.а. — термический, д.т.а. — дифференциально-термический, т.г.а. — термогравиметрический анализы

Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления R образцов сульфата лития (1) и ортофосфата серебра (2)

высокотемпературные модификации которых проявляют свойства ТЭВП, например, у сульфата лития (^{4, 9–11}).

По нашим измерениям, сопротивление R образца Ag_3PO_4 в интервале 300—550° уменьшается от 3000 до 4 ом и при 890° имеет величину порядка 2 ом; оценки энергии активации удельной электропроводности $\Delta E_{\text{к}}$ по кривым $\lg R - 1/T$, °K (рис. 2) дали для высокотемпературных модификаций Li_2SO_4 и Ag_3PO_4 соответственно 4—5 и 10—12 ккал/моль.

Таким образом, полиморфный переход Ag_3PO_4 при 505° приводит к образованию высокотемпературной фазы, величины проводимости и энергии активации электропроводности которой позволяют отнести ее к классу твердых электролитов высокой проводимости.

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

Поступило
23 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Carnelly, J. Chem. Soc., v. 33, № 4, 273 (1878). ² R. K. Osterheld, T. J. Moser, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 35, № 10, 3463 (1973). ³ L. Heyne, Electrochim. acta, v. 15, № 7, 1251 (1970). ⁴ S. Pizzini, J. Appl. Electrochem., v. 1, № 3, 153 (1971). ⁵ R. Flatt, G. Brunisholz, Anal. Chim., v. 1, № 3, 424 (1947). ⁶ Г. Г. Цуринов, Прометр Курпакова, Изд. АН СССР, 1953. ⁷ L. Helmholtz, J. Chem. Phys., v. 4, № 5, 316 (1936). ⁸ Index to the Powder Diffraction file, ASTM Publ., 1967. ⁹ Н. К. Воскресенская, Е. Н. Банашек, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, т. 25, 150 (1954). ¹⁰ А. Ф. Полищук, ЖФХ, т. 47, № 8, 1930 (1973). ¹¹ А. Ф. Полищук, Т. М. Шурхал, ЖПХ, т. 19, № 2, 506 (1974).