

УДК 546.656.289.27.21

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Gd_2Ge_2O_7 - B_2O_3$

О.А.Алиев, С.Х.Караева

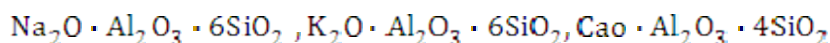
Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az

Фазовые равновесия в системе $Gd_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ исследованы методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Образцы получены твердофазным спеканием смеси Gd_2O_3 , GeO_2 и H_3BO_3 , взятых в определенных массовых соотношениях. В исследуемом разрезе обнаружены три соединения состава: $Gd_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 2B_2O_3$, $Gd_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 8B_2O_3$ и $Gd_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 18B_2O_3$.

Ключевые слова: фазовые равновесия, сложные боратогерманаты, смешанные оксоанионы.

Сложные оксидные фазы условно могут быть разделены, в основном на две группы: смешаннокатионные [1-3] и смешанноанионные [4]. В природе из них наиболее распространены смешанно-

катионные соединения как, например, в виде двойных сульфатов $KAl(SO_4)_2$, силикатов $NaAl(Si_3O_8)$, $KAl(Si_3O_8)$ или в виде окислов

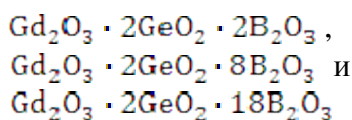


Начиная с середины XX века, изучались, в основном тройные оксидные системы, включающие два оксида с ярко выраженной кислотной функцией, в результате чего были получены смешанноанионные соединения. Попытка со стороны различных авторов получения соединений такого типа была предпринята в химии редкоземельных элементов при изучении трехкомпонентных оксидных систем, с участием двух кислотных оксидов [4-6].

В данной работе нами исследована тройная оксидная система $Gd_2O_3 - GeO_2 - B_2O_3$ в виде псевдобинарной системы $Gd_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ с целью получения соединений гадолиния со смешанными анионами. Система $Gd_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ была изучена методом обжига и закалки на образцах, полученных твердофазным синтезом из оксидов $Gd_2O_3 - 99,99\%$, $GeO_2 - 99,98\%$, H_3BO_3 квалификации "ч.д.а". Твердофазное спекание указанных исходных компонен-

тов, взятых в определенных массовых соотношениях, проводили в платиновом тигле с повторным перетиранием до достижения равновесия, которое контролировалось рентгенографически. Температуру в шахтной электрической печи поддерживали с помощью потенциометра ЭПВ-2-07 и контролировали Pt-Pt/Rh термопарой, помещенной в реакционной тигель. Охлаждение проводили при включенной печи. Для выполнения рентгенофазового анализа дифрактограммы снимали на приборе Дрон-2 (CuK_2 -излучение).

На основе данных, полученных в результате проведенных вышеуказанных физико-химических исследований, построили диаграммы состояния псевдобинарной системы $Gd_2Ge_2O_7 - B_2O_3$. Выяснилось, что в данной системе в результате химического взаимодействия исходных компонентов при их термической обработке образуются три соединения гадолиния со смешанными анионами следующих составов:



Система $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ характеризуется двумя эвтектическими точками. Первая эвтектическая точка располагается между дигерманатом гадолиния состава $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и боратогерманатом гадолиния состава $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и кристаллизуется при 1030°C , вторая точка располагается между боратогерманатами гадолиния состава $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ при 960°C . Синтезированные боратогерманаты гадолиния состава $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ плавятся конгруэнтно при 1160 ± 10 и $1105 \pm 10^\circ\text{C}$ соответственно. Третья оксидная фаза состава $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 18\text{B}_2\text{O}_3$, обнаруженная в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, плавится инконгруэнтно при $910 \pm 10^\circ\text{C}$.

Порошковые дифрактограммы исходных компонентов и обнаруженных боратогерманатов гадолиния подтвердили результаты данных ДТА. При исследовании в данной псевдобинарной системе $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 - \text{B}_2\text{O}_3$ обнаружена область несмешиваемости, имеющая место в области, богатой борным ангидридом (70:100% B_2O_3).

Известно, что B_2O_3 и GeO_2 являются неорганическими полимерами. В их структуре существует сильное химическое взаимодействие между слоями, приводящее к появлению дополнительных химических связей между этими слоями. Такой связкой вполне может быть трехцентровая связь, поскольку молекулы B_2O_3 и GeO_2 имеют для этого достаточно высокую концентрацию электронов неподеленных пар. Поэтому в стеклообразном состоянии в

B_2O_3 и GeO_2 возможны как внутрислоевые, так и межслоевые трехцентровые связи. В полимерно-сетчатых расплавах направленность связей возникает за счет взаимной полимеризации ионов, так как вытянутые электронные облака имитируют ковалентную σ -связь, а введение модификатора, способствуя разделению зарядов, благоприятствует увеличению такой ковалентности, облегчая тем самым полимеризацию расплава с повышением его стеклообразующей способности.

В бинарной системе $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ область стеклообразования находится в пределах $36.4 \div 95.8$ мол% B_2O_3 , в системе $\text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ – в пределах $4.8 \div 95.6$ мол% B_2O_3 , а в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ – в пределах $64.7 \div 100$ мол% GeO_2 .

Для определения границы однородных стекол на трех сторонах в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ нами были синтезированы соединения нужного состава, уточняющие границы стеклообразования.

На основе данных физико-химических исследований построена ориентировочная область стеклообразования в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ (рисунок).

Путем быстрого охлаждения расплавов данной системы от 1200°C до комнатной температуры получают амфорные и стеклообразные бесцветные твердые тела. Нами было выявлено, что полученные расплавы в виде стекла устойчивы в кислой среде при комнатной температуре и с трудом растворяются в соляной кислоте при кипячении. Они не гигроскопичны и на воздухе не подвергаются никаким изменениям. Были изучены также некоторые физические свойства полученных аморфных твердых тел и выяснилось, что их можно применять в качестве термостойких бесцветных покрытий изоляторов в промышленности.

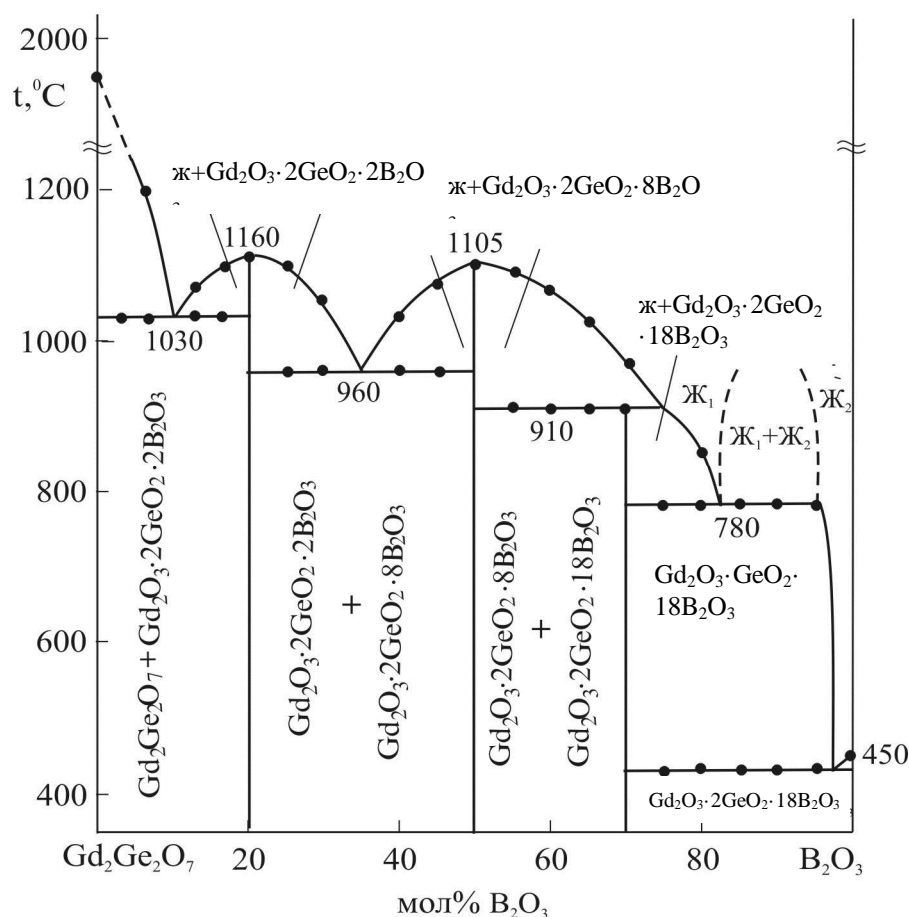


Диаграмма состояния системы $Gd_2Ge_2O_7-B_2O_3$

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев О.А., Рустамов П.Г., Аллахвердиев Х.М. Исследование фазовых равновесий в системе $Tb_2O_3 - Fe_2O_3 - B_2O_3$ при $1050^\circ C$. //Ж.Неорганической химии. 1997. вып.3. С.813.
//Aliyev O.A., Rustamov P.G., Allahverdiyev Kh.M. Issledovaniye fazovikh ravnovesiy v sisteme $Tb_2O_3 - Fe_2O_3 - B_2O_3$ pri $1050^\circ C$ // J. Neorqanicheskoy khimii. 1997. N3. s.813.
2. Смирнов С.А., Евдокимов А.А., Система $CaO - Gd_2O_3 - WO_3$. // Ж.Неорг. химии. 2007. вып.3. С.815.
//Smirnov S.A., Evdokimova A.A., Sistema $CaO - Gd_2O_3 - WO_3$. // J. Neorqanicheskoy khimii. 1997. N3. s.815.
3. Алиев О.А., Зульфугарлы Дж.И. Изотермический разрез системы $Ho_2O_3 - NiO - B_2O_3$ при $1000^\circ C$. // Ж.Неорганической химии. 1981. т.26. вып.12. С.3347.
//Aliyev O.A., Zulfugarli J.I. Izotermicheskiy razrez sistemi $Ho_2O_3 - NiO - B_2O_3$ pri $1000^\circ C$. // J. Neorqanicheskoy khimii. 1981. v.26. N12. s.3347.
4. Алиев О.А., Рустамов П.Г., Аллахвердиев Х.М. Система $Pr_2Ge_2O_7 - B_2O_3$. //Ж. Неорганической химии. 1989. т 34. вып.7. С.1834.
// Aliyev O.A., Rustamov P.G., Allahverdiyev Kh.M. Sistema $Pr_2Ge_2O_7 - B_2O_3$. // J. Neorqanicheskoy khimii. 1989. v.34. N7. p.1834.
5. Джурицкий Б.Ф., Гохман Л.З., Крутко В.А. Синтез германатованадатов $Ln_{II}GeO_4(VO_4)_3O_{10}$ ($Ln=La-Eu$). //Ж. Неорганической химии. 2004. т.42. №5. С.1442.

- // Jurinskiy B.F., Gokhman L.Z., Krutko V.A. Sintez germanatovanadatov $Ln_{II}GeO_4(VO_4)_3O_{10}(Ln=La-Eu)$. *J. Neorqanicheskoj khimii.* 2004. v.42. N5. s.1442.
6. Джурицкий Б.Ф., Лисанова Г.В. Соединения со смешанными оксо-

анионами. // Ж. Неорганической химии. 1998. т.43. вып.12. С.2065.
 //Jurinskiy B.F., Lisanova G.V. Soyedineniya so smeshannimi oksoanionami. // *J. Neorqanicheskoj khimii.* 1998. v.43. N12. s. 2065.

$Gd_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ SISTEMİNDƏ FAZAƏMƏLƏGƏLMƏ

O.Ə.Əliyev, S.X.Qarayeva

$Gd_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ sistemində fazaəmələgəmə diferensial-termiki və rentgenfaza analizi əsasında tədqiq edilmişdir. Sistemdə $Gd_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 2B_2O_3$, $Gd_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 8B_2O_3$ və $Gd_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 18B_2O_3$ tərkibli oksid fazaların mövcudluq sahələri müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: fazaəmələgəmə, mürəkkəb boratgermanatlar, qarışıq oksoanionlar.

PHASE FORMATION IN THE $Gd_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ SYSTEM

O.A.Aliev, S.Kh.Garayeva

Phaseformations in the $Gd_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ system have been studied by means of roentgenography and differential-thermal analysis. Samples have been obtained through hard-phase sintering of Gd_2O_3 , GeO_2 u H_3BO_3 mixtures in certain mass correlations. Three compounds $Gd_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 2B_2O_3$, $Gd_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 8B_2O_3$ and $Gd_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 18B_2O_3$ have been determined in the profile.

Keywords: phase equilibriums, complex boratogermanats, mixed oxoanions

Поступила в редакцию 11.06.2014.