

Д. П. СИПОВСКИЙ, Р. Г. ГРЕБЕНЩИКОВ, Т. А. МАКАРОВА
НОВОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ — ВОЛОКНИСТЫЙ
АМФИБОЛОПОДОБНЫЙ ГЕРМАНАТ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 24 I 1972)

Получение игольчатых и особенно нитевидных или волокнистых неорганических соединений с четко выраженной кристаллической структурой представляется по очевидным причинам одной из актуальных задач современного материаловедения. Среди волокнистых разновидностей силикатов наибольший интерес представляют амфиболы, относящиеся к одной из важнейших групп породообразующих минералов, физико-химические характеристики которых описаны в (3). Поиск новых представителей данной кристаллохимической группы соединений и исследование в этом плане системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{GeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ позволили решить поставленную задачу: впервые синтезированный нами германатный амфибол оказался очень близким по условиям и характеру кристаллизации искусственному силикат-амфиболу рихтеритового ряда (1-5).

При синтезе германиевого амфибола использовались смеси окислов и гидроокисей натрия, магния и германия смешанных в пропорциях, близких к соотношению компонентов в теоретической формуле амфибола типа рихтерита $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Ge}_8\text{O}_{32}(\text{OH})_2$. Условия приготовления исходных смесей и проведения эксперимента аналогичны описанным в работах (1, 2) при синтезе волокнистых амфиболов. Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{GeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ исследовалась в гидротермальных условиях в интервале температур от 200 до 600°С и давлении от 150 до 1250 кГ/см². Опыты проводились в автоклавах и в экзоклаве в открытых серебряных тиглях. Длительность опытов составляла от 1 до 3 суток. Установлено, что германиевый амфибол образуется в условиях широкого

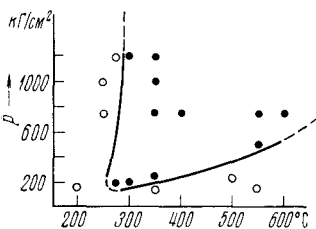


Рис. 1. Область кристаллизации германиевого амфибола на $P - T$ -диаграмме

варьирования температур, давлений и молярных отношений компонентов в исходной смеси. Нижняя температурная граница синтеза Ge — амфибола при длительности опытов до 3 суток лежит при 250—275°, что примерно на 50° ниже минимальной температуры образования его силикатного аналога (2). Минимальное давление, необходимое для кристаллизации германиевого амфибола, ~200 кГ/см².

Для смеси состава $2\text{NaOH} : 6\text{MgO} : 8\text{GeO}_2$ с большим избытком воды (ж : т = 20 : 1) построена часть $P - T$ -диаграммы (рис. 1). В области, ограниченной кривыми, наблюдается воспроизводимая кристаллизация германиевого амфибола в виде тонковолокнистой массы (рис. 2), реже в виде пучков волокон или игольчатых кристаллов. Характер кристаллизации амфибола зависит от ряда факторов гидротермального синтеза и прежде всего от температуры, давления и состава исходной смеси. Так, с повышением температуры наблюдается переход от тончайших волокон к игольчатым кристаллам, а увеличение давления способствует удлинению волокон до 2—3 мм, с сохранением волокнистости кристаллов. Увеличение щелочно-



Рис. 2. Волокна германисевого амфибола. 200 $\times$

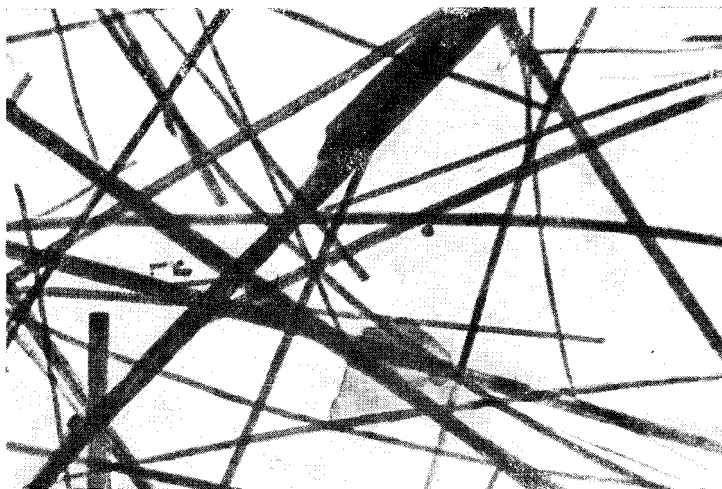


Рис. 3. Электрономикроскопическая фотография наиболее тонких волокон германисевого амфибола. 18 500 $\times$

сти раствора исходной смеси приводит к агрегированию волокон в мелкие пучки, а избыток GeO_2 способствует процессу образования игольчатых кристаллов амфибола. Отмеченное влияние условий синтеза на морфологию Ge-амфибола согласуется с аналогичными зависимостями, обнаруженными при синтезе его силикатного аналога (², ⁴).

Данные химического анализа синтезированного германата отвечают следующему формульному составу: $\text{Na}_{2,83}\text{Mg}_{5,35}\text{Ge}_{7,8}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Приведенная формула не учитывает присутствия H^+ -ионов, необходимых для электростатического баланса решетки. Плотность волокнистого германата, определенная пикнометрическим методом, составляет $4,07 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$. Измерения кристаллооптических характеристик соединения проводились на параллельно ориентированных пучках волокон. Это ограничивало возможность надежного определения предельных значений N_g , N_m , N_p . Волокна имеют $N_g = 1,698$ и $N_p = 1,676 \pm 0,004$. Погасание — близкое к прямому, знак удлинения — положительный.

На рис. 3 приводится электронномикроскопическая фотография синтетического германата, подтверждающая его волокнистое строение, однотипное с искусственными амфиболами. Рентгенограммы Ge-амфибола также обнаруживают известное сходство с аналогичным амфиболом типа рихтерита. По данным дифференциально-термического исследования синтетический германат теряет конституционную воду при 730°. Оплавление образца было зафиксировано на нагревательном микроскопе при 1050° с одновременной кристаллизацией новой фазы. Волокна германиевого амфибола легко растворяются при нагревании в растворах HCl, но устойчивы при кипячении в дистиллированной воде. Гидротермальная обработка Ge-амфибола в 2N растворах NaOH также приводит к его растворению.

Наряду с волокнистым германатом типа амфибола, при гидротермальном синтезе в изученном диапазоне температур, давлений и составов исходных смесей кристаллизуются также и другие минералы. Диагностирование примесных минералов производилось по их кристалломорфологическим и оптическим характеристикам. В согласии с литературными данными по синтезу германатов (⁶⁻⁸) и нашими наблюдениями, определены несколько минералов, среди которых чаще всего встречается Ge-пироксен (MgGeO_3) в виде характерных игольчато-волокнистых и дендритных образований. Минерал надежно отличается от волокнистого Ge-амфибола по более высоким показателям преломления: $N_g = 1,754$, $N_v = 1,737 \pm 0,004$. Среди других минералов встречаются германиевый форстерит, шпинель, возможно, Ge-талк и германаты натрия. Присутствие и количество того или иного минерала зависит прежде всего от соотношения компонентов в исходной смеси. Наиболее чисто от примесных минералов германиевый амфибол кристаллизуется при незначительном избытке щелочи и двуокиси германия в исходной смеси относительно стехиометрического состава амфибола.

В заключение необходимо отметить, что положительное решение вопроса о синтезе германиевого аналога амфибола открывает широкие возможности для сравнительного и более углубленного физико-химического исследования кристаллического строения и условий образования природных и искусственных амфиболовых асбестов, имеющих большое значение в современном материаловедении.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
24 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Федосеев и др., Сборн. Исследование природного и технического минералообразования, «Наука», 1966, стр. 155.
- ² Д. П. Сиповский, Т. А. Макарова, А. Д. Федосеев, Зап. Всесоюз. минералогич. общ., сер. 2, **95**, 436 (1966).
- ³ А. Д. Федосеев, Л. Ф. Григорьева, Т. А. Макарова, Волокнистые силикаты, «Наука», 1966.
- ⁴ Э. Н. Корыткова, Д. П. Сиповский и др., Зап. Всесоюз. минералогич. общ., сер. 2, **97**, стр. 500—507 (1968).
- ⁵ Т. А. Макарова, Н. И. Нестерчук и др., Неорганические материалы, **6**, № 8, 1513 (1970).
- ⁶ И. П. Кузьмина, Б. Н. Литвин, В. С. Куражковская, Сборн. Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях, «Наука», 1970, стр. 164.
- ⁷ S. R. Lyon, E. G. Ehlers, Am. Mineral., **55**, 118 (1970).
- ⁸ R. Roy, D. Roy, Am. J. Sci., **251**, 337 (1954).