

УДК 546(41+289):548(73+33)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. БОЙКОВА, А. И. ДОМАНСКИЙ

**ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ГЕРМАНАТОВ КАЛЬЦИЯ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 25 V 1973)

Исследованные в настоящей работе германаты кальция составов $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ представляют интерес как кристаллохимические аналоги главных цементных минералов $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Сравнительное рассмотрение свойств силикатов и германатов, в частности характера полиморфных превращений, показывает, что полная аналогия кристаллохимии этих соединений не наблюдается. Действительно, обнаруженные дифференциально-термическим методом две модификации двухкальциевого германата (переход при 1490°C) кристаллохимически аналогичны низко- (γ) и высокотемпературной (α) модификациям двухкальциевого силиката соответственно ($^{1-7}$). Модификации, структурно сходные с β , α'_H , $\alpha'_Z = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, у двухкальциевого германата не найдены. Некоторое различие в характере полиморфизма наблюдается и между изоструктурными $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. В интервале температур от комнатной до 1200° методом д.т.а. определены четыре модификации трехкальцевого германата (эффекты при

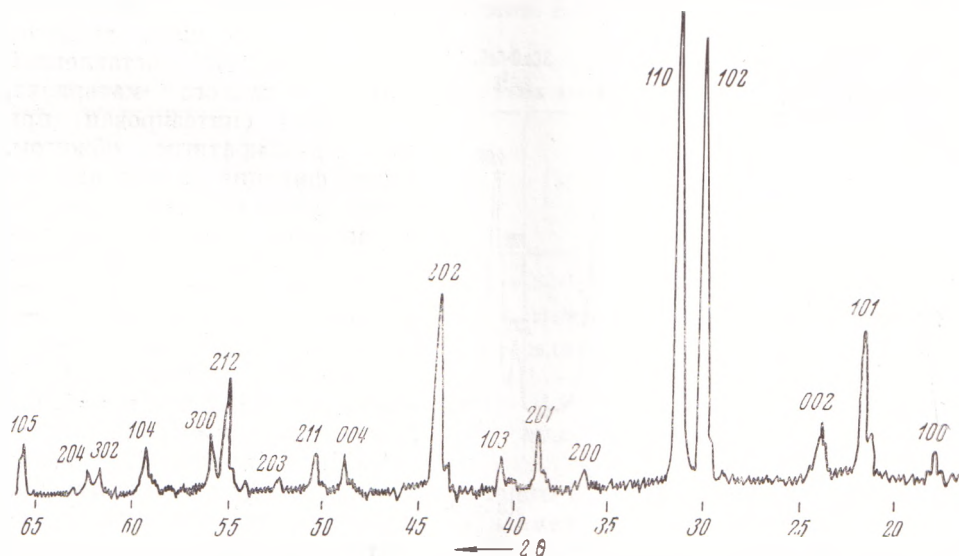
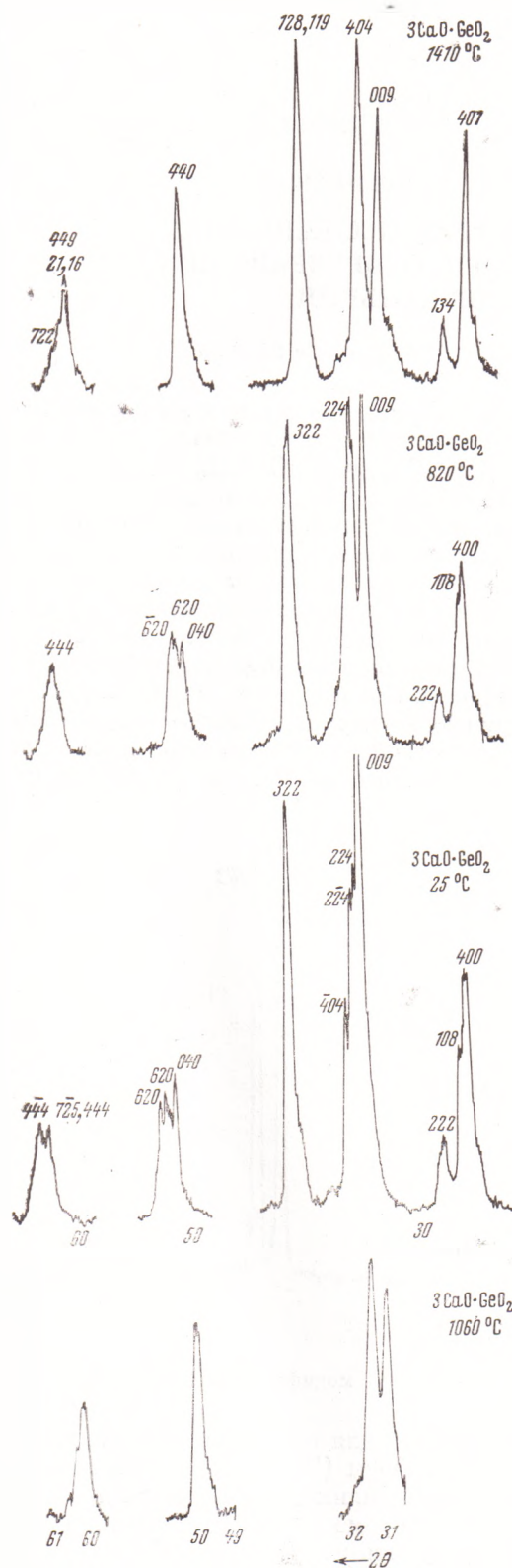


Рис. 1. Рентгенограмма гексагональной (α) модификации $2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$

$750, 1030, 1160^\circ$) ($^{1-4, 6, 8-11}$), в то время как для трехкальцевого силиката известны шесть различных структурных форм ($^{12, 13}$). Трудность исследования высокотемпературных модификаций силикатов и германатов состояла в том, что все превращения обратимы (кроме γ - β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и при комнатной температуре путем закалки получить полиморфные формы невозможно. Изоструктурность между соответствующими высокотемпературными



ми модификациями силикатов и германатов устанавливалась на основании рентгенографических характеристик лишь стабилизированных фаз. Примесные же атомы вносят искажения в решетки матричных минералов, которые невозможно не принимать во внимание.

Данная работа посвящена изучению превращений чистых $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ высокотемпературным рентгеновским методом.

Высокотемпературные рентгенограммы получены с помощью дифрактометра ДРОН-1 со специально сконструированной высокотемпературной приставкой с Pt—Rh нагревательным элементом. Дифрактометр снабжен спинтилляционным счетчиком. Применялось CuK_α -излучение при использовании трубки БСВ-8. Съемка производилась в воздушной атмосфере. Синтез германатов осуществлялся из химически чистых CaCO_3 и GeO_2 . $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ получен трехкратным обжигом при 1500° спрессованных таблеток стехиометрически составленной шихты исходного материала. $2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ синтезирован при 1400° двухкратным обжигом. Идентификация производилась кристаллооптическим и рентгенофазовым методами. Синтезированные $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ практически оказались мономинеральными, хорошо закристаллизованными. Показатели светопреломления: $2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ $n_g=1,730$, $n_p=1,700$; $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ $n_g=1,759$, $n_p=1,754$. Химический анализ (табл. 1) подтвердил получение двух- и трехкальциевого германатов и показал также, что при синтезе улетучивания GeO_2 не наблюдалось. Низкотемпературная модификация двухкальциевого германата, $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$,

Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм полиморфных (три верхних) и моноклинной (нижняя) модификаций $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$

аналогичная $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, обладающего оливиновой структурой (¹⁴, ¹⁻³), имеет ромбическую ячейку, с параметрами, приведенными в табл. 2. Быстрое и обратимое превращение в новую кристаллическую структуру наблюдалось нами при 1480°. Высокотемпературная рентгенограмма этой модификации, обозначенной α , проиндифицирована в гексагональных индексах (рис. 1, табл. 2). $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ изоструктурен $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ и глазериту $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (¹⁻³, ¹⁴). Сравнение рентгенографических характеристик стабилизированных высокотемпературных фаз α и $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ без примесей в решетке показывает закономерное их несовпадение. Превращение $\gamma\text{-}\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ полиреконструктивного типа. Оно связано с изменением координации атомов и структурного мотива.

Получение высокотемпературных рентгенограмм $3\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ было затруднено тем, что два полиморфных превращения (при 1030 и 1160°) происходят в области неустойчивости этого соединения. Рентгенограмма высокотемпературной модификации снята при температуре, значительно превышающей температуру полиморфного превращения (1160°) и температуру начала интенсивного распада (1320°), а именно, при 1410° (рис. 2). Рентгенограмму модификации, существующей в области 1030—1160°, практически снять невозможно, так как через 20 мин. весь трехкальциевый германат разлагался на $2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ и CaO . По перераспределению максимумов $3\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ на фрагменте рентгенограммы, снятой при 1060°, можно проследить кинетику распада трехкальциевого германата (рис. 3). Уже через 5 мин. на рентгенограмме наблюдалось

Таблица 1
Результаты анализа германатов кальция

Соединение (теоретич. состав)	Химический состав, вес. %				Соотношение в германатах (по анализу) $\text{CaO} : \text{GeO}_2$
	CaO	GeO_2	п.п.п. при 1000° C	Σ	
$2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$	51,52	48,81	—	100,33	1,97 $\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$
$3\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$	61,16	38,53	—	99,69	2,96 $\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек полиморфных модификаций германатов кальция

Соединение	Т-ра, °C	Модификация	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°
$3\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$	25	Триклинная	C_1	$12,427\pm0,007$	$7,235\pm0,005$	$25,44\pm0,01$	$89,83\pm0,04$	$89,73\pm0,04$	$89,78\pm0,04$
	820	Триклинная	C_1	$12,547\pm0,007$	$7,284\pm0,005$	$25,79\pm0,01$	$89,92\pm0,04$	$89,90\pm0,04$	$89,83\pm0,04$
	1410	Гексагональная	$P3m$	$7,317\pm0,09$	—	$26,136\pm0,025$	—	—	—
$2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$	25	Ромбическая	$Pcmn$	$5,250\pm0,003$	$6,815\pm0,004$	$11,40\pm0,01$	—	—	—
	1480	Гексагональная	$P6_3mc$	$5,69\pm0,02$	—	$7,42\pm0,03$	—	—	—

образование максимума, соответствующего $2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$, интенсивность которого быстро увеличивалась с увеличением времени выдержки. Интенсивность максимума, соответствующего трехкальциевому германату, падала, а через 20 мин. этот максимум исчезал. Удалось получить лишь три фрагмента рентгенограммы модификации, существующей в данной температурной области, в характерных для диагностики формы $3\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ угловых интервалах 2θ (рис. 2 внизу). Для съемки каждого фрагмента бралась свежая проба образца и быстро нагревалась до 1060°. Судя по конфигурации максимумов и сравнивая их с максимумами моноклинной модификации $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (¹²), можно полагать, что данная модификация $3\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ имеет моноклинную решетку. Рентгенограмма модификации, существующей в интервале 750—1030°, снята при 820°. При этой темпера-

туре за время съемки разложения образца не наблюдалось. Анализ рентгенограмм модификаций $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ показывает, что все они чрезвычайно похожи одна на другую и различаются лишь перераспределением отражений мультиплетов в характерных угловых интервалах $2\theta = 30-32, 50-51, 60-62^\circ$ (рис. 2). При охлаждении понижение симметрии вызывает расщепление гексагональных отражений в группы линий, количество и положение которых дают возможность определить ячейки модификаций $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$. При понижении температуры линии гексагональной

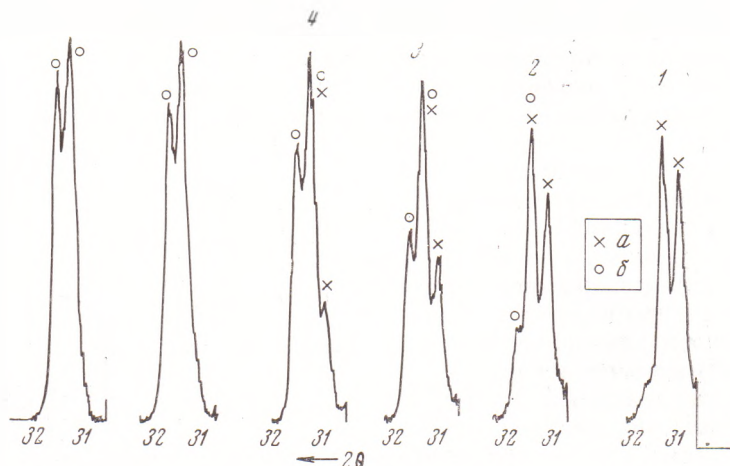


Рис. 3. Рентгенограммы распадающегося $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$, снятые при 1060°C . a — $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$. b — $2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$. 1 — без выдержки, 2 — выдержка при 1060°C 5 мин., 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20, 6 — 30 мин.

решетки с индексами 404, 440 постепенно превращаются в дублеты и триплеты. Основная характеристика превращений состоит в том, что при 1160° наблюдается изменение симметрии от ромбоэдрической до моноклинной и при 1030° — от моноклинной до триклинной. При 750° имеет место преобразование элементарной ячейки без изменения симметрии. Компоненты триплетов с индексами 224, 224, 404 и 040, 620, 620 четко отделены друг от друга. Структуры модификации $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ близки и образуются при незначительных смещениях структурных элементов относительно их положения в исходной структуре. В отличие от реконструктивных превращений модификаций $2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$, модификации $3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$ претерпевают превращения смещения. Рассчитанные нами параметры элементарных ячеек полиморфных модификаций трех- и двухкальциевого германатов приведены в табл. 2.

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

Поступило
25 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Торопов, А. Р. Ширвинская, ЖПХ, 36, № 4, 717 (1963). ² А. Р. Ширвинская, Р. Г. Гребенщиков, Н. А. Торопов, Неорганические материалы, 2, № 2, 332 (1965). ³ Н. А. Торопов, А. Р. Ширвинская, ДАН, 153, № 5, 1081 (1963). ⁴ W. Eysel, Th. Hahn, Zs. Kristallogr., 131, № 4-5, 322 (1970). ⁵ W. Eysel, G. Pieper, Th. Hahn, Am. Ceram. Soc. Bull., 51, № 8, 652 (1972). ⁶ С. М. Рояк, И. А. Прохвятилова, ДАН, 141, № 4, 880 (1961). ⁷ G. Eulenberger, A. Wittman, H. Novotny, Monatsh. Chem., 93, 123, 1046 (1962). ⁸ W. Eysel, Th. Hahn, Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., № 6, 137 (1963). ⁹ Th. Hahn, W. Eysel, Naturwiss., 50, 471 (1963). ¹⁰ А. И. Бойкова, Н. А. Торопов, В. Т. Вавилова, ДАН, 175, № 3, 654 (1967). ¹¹ W. Eysel, Th. Hahn, Zs. Kristallogr., 131, № 1-2, 40 (1970). ¹² A. Guinier, M. Regourd, Proc. of the Fifth Intern. Symposium on the Chemistry of Cement, Part 1, 1, 1 (1969). ¹³ А. И. Бойкова, Н. А. Торопов, ДАН, 156, № 6, 1428 (1964). ¹⁴ H. Strunz, P. Jakob, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., № 4, 78 (1960).