

УДК 541.123:546.289

ХИМИЯ

Р. Г. ГРЕБЕНЩИКОВ, В. И. ШИТОВА

### СИСТЕМА $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ — $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 12 V 1974)

Продолжением работ о катионном изоморфизме (<sup>1, 2</sup>) является изучение системы  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ — $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ . Исследование данной системы, в которой  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  обнаруживает полиморфизм (<sup>2-4</sup>), позволяет, с одной стороны, выявить условия стабилизации высокотемпературной  $\alpha$ -формы ортогерманата кальция и, с другой, проследить влияние ортогерманата стронция на условия образования равновесных и метастабильных фаз твердых растворов. Одновременно система  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ — $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  может рассматриваться в качестве физико-химической «модели» систем типа  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ — $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$  (<sup>5-6</sup>), еще недостаточно изученных, но широко используемых в силикатной технологии.

При изучении фазовых равновесий в системе  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ — $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  было приготовлено 30 составов. Исходными реагентами служили углекислые соли кальция и стронция марки х.ч. и ч.д.а. и  $\text{GeO}_2$  о.ч., а также заранее синтезированные  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ . В обоих случаях полученные продукты были идентичными. Фазовый состав продуктов синтеза изучался методами кристаллооптического, рентгенофазового (в том числе высокотемпературного), а также дифференциально-термического анализов. Кривая ликвидуса системы строилась по данным опытов плавления на высокотемпературном микроскопе.

В системе  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ — $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  исследованы изотермические разрезы при температурах 1050; 1150; 1250; 1300 и 1400°. Ввиду замедленности достижения равновесных состояний при 1050 и 1150° обжиг образцов составлял около 100 час., при более высоких температурах равновесие достигалось в течение 3—6 час. Образцы, спрессованные в таблетки, после обжига при 1050° сохраняли свою форму, при более высоких температурах образцы, содержащие от 15 до 46 мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ , рассыпались в порошок. Образцы с большим содержанием ортогерманата стронция сохранялись в виде керамических черепков.

Диаграмма состояния системы  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ — $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  показана на рис. 1. В низкотемпературной части системы установлено существование двух типов твердых растворов: на основе оливниновой решетки  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  с содержанием ортогерманата стронция ~8 мол. % и твердый раствор  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  в интервале концентраций от чистого соединения до эквимолярного состава 1 : 1. Как видно из диаграммы, разрыв смесимости составляет ~42 мол. %. Твердый раствор  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  кристаллизовался в виде округлых пластинок, твердый раствор  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  имел неправильную форму кристаллов. Существование твердых растворов фиксировалось по закономерному изменению показателей светопреломления (рис. 2) и по монотонному смещению межплоскостных расстояний при переходе от одного соединения к другому. Следует отметить, что для твердого раствора  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  наряду с закономерным изменением показателей светопреломления прослеживается лишь незначительное смещение межплоскостных расстояний. Область  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  твердого раствора с ростом температуры расширяется примерно до

10 мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  при температуре  $1140^\circ$ , соответствующей эвтектоидной линии.

Фазовые равновесия при высоких температурах детализированы по данным дифференциально-термического и высокотемпературного рентгенографического исследований. Дифференциально-термический анализ проводился на образцах как обожженных при низких температурах, так и отожженных при  $900\text{--}950^\circ$ . Образцы, содержащие до 8 мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ , обнаруживают на термограммах (рис. 3, 1, 2) один эндоэффект, соответствующий полиморфному превращению  $\gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  твердый раствор. Образцы в концентрационном диапазоне от 10 до 30 мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  (кривые 3—5) показывают по два эффекта, сливающихся в общий эндоэффект в эвтектоидном составе 66%  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4 + 33\%$   $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  при  $1140^\circ$  (рис. 3, 6).

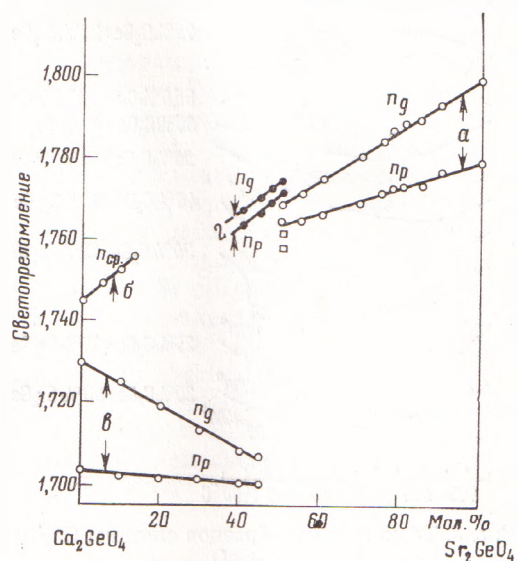
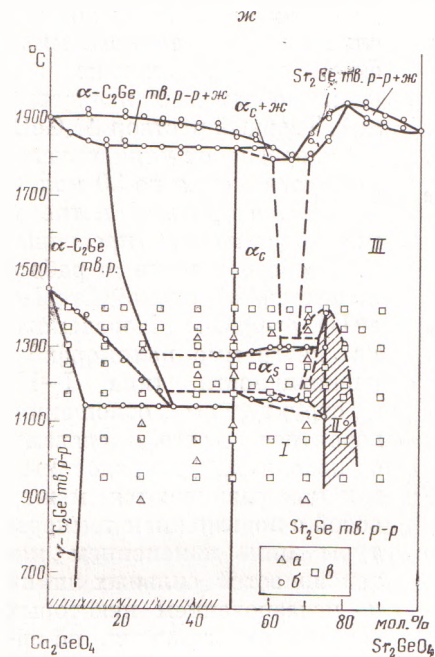


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4\text{--Sr}_2\text{GeO}_4$ . а — данные опытов высокотемпературной рентгенографии, б — данные опытов на высокотемпературном микроскопе и термоанализа, в — данные опытов по закалке

Рис. 2. Изменение светопреломления твердых растворов в зависимости от состава, а — показатели светопреломления твердого раствора  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ , б — для  $\alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  твердого раствора, в — для  $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  твердого раствора, г — для метастабильного твердого раствора

Образцы твердого раствора  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  (8—12) обнаруживают несколько эндоэффектов, соответствующих модификационным превращениям.

В высокотемпературной части системы установлено поле твердого раствора на основе  $\alpha$ -формы  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ . Растворимость ортогерманата стронция в  $\alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  твердом растворе повышается при более низких температурах. Так, при  $1600^\circ$  предельная растворимость  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  составляет 15 мол. %, при  $1140^\circ$ —33 мол. %. Высокотемпературный твердый раствор  $\alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  сохраняется в обычных условиях введением 1 вес. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  с последующей закалкой от  $1600^\circ$ . Образцы  $\alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  твердого раствора представлены гексагональными пластинами с низким двупреломлением, изменение  $n_{ср}$  показано на рис. 2.

Центральная область составов высокотемпературной части системы представлена сложными фазовыми взаимоотношениями.  $\alpha$ -Твердый раствор в области концентраций 50—70 мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  может рассматриваться в качестве бертоллидной фазы на основе гипотетического германата

$\text{Sr}_5\text{Ca}_3(\text{GeO}_4)_4$ , ввиду большого подобия рентгенограммы  $\alpha_1$ -твердого раствора с аналогичным соединением  $\text{Ba}_5\text{Ca}_3(\text{GeO}_4)_4$  в бариевогерманатной системе.  $\alpha_2$ -Твердый раствор испытывает модификационное превращение с небольшим эндоэффектом при  $1300^\circ$  (рис. 3, 8, 9) в структурно близкую гексагональную  $\alpha_c$ -форму твердого раствора (рис. 1)

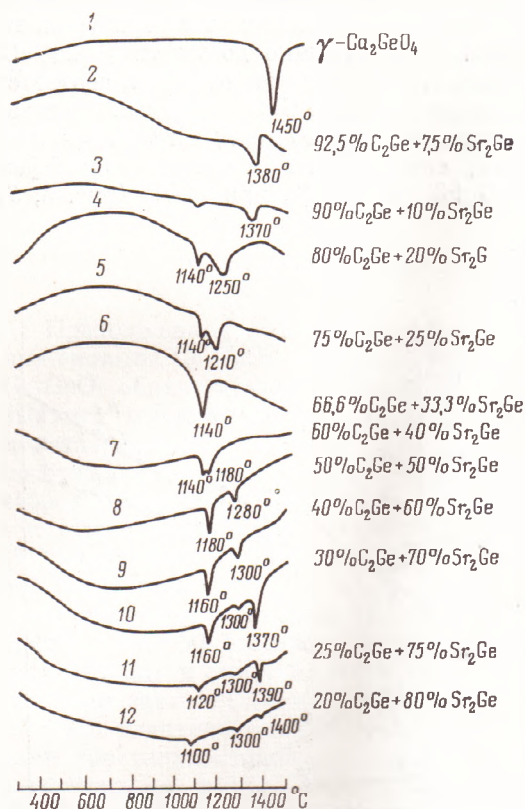


Рис. 3. Термограммы образцов системы  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ — $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$

званных фазовых превращений требует дальнейшего изучения. Низкотемпературная разновидность I— $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  соответствует описанному в работе (7) орторомбическому  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ .

Пунктирными линиями в диаграмме обозначены границы раздела фазовых полей, точное определение которых представляло в экспериментальном отношении серьезные затруднения. Температуры плавления  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  имеют значения  $1900$  и  $1880^\circ$  соответственно. Наряду с эвтектическим при  $1800^\circ$  в системе отмечается и перитектическое плавление твердых растворов при  $1830^\circ$ .

При охлаждении в системе  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ — $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  наблюдается иная последовательность фазовых превращений по сравнению с рассмотренным процессом нагревания. Так, обнаружена метастабильная фаза, предположительно на основе эквимольного состава 1:1, твердый раствор на основе которой находится в диапазоне 53—45 мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ . Получается данная фаза закалкой от температуры выше  $1150^\circ$ . Введение 0,5—1 вес. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  и последующая закалка от  $1350$ — $1400^\circ$  расширяет границы существования этой фазы вплоть до состава ~25 мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ . Наличие установленного метастабильного твердого раствора фиксировалось по монотонному смещению межплоскостных расстояний и закономерному изменению показателей светопреломления (рис. 2). Образцы данного твердого раствора имели форму крупных осколков призм. При нагревании метастабильная фаза сохра-

с областью гомогенности 50—63 мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ .  $\alpha_c$ -Форма изотипна с  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ . Полиморфные разновидности  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -твердых растворов получить закалкой в обычных условиях не удалось; во всех случаях на термограммах фиксировались четкие эффекты обратимых превращений. Твердый раствор  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  в интервале от индивидуального соединения до 30 мол. %  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  в процессе нагревания испытывает превращения, обозначенные в работе полиморфной схемой  $\text{I} \rightleftharpoons \text{II} \rightleftharpoons \text{III}$   $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ . Показанные на диаграмме полиморфные разновидности типа I—III в структурном отношении, вероятнее всего, связаны с явлениями упорядочения, так как различаются между собой с повышением температуры лишь изменением интенсивностей сильных линий и исчезновением некоторых слабых, относящихся, по-видимому, к сверхструктурным. Однако вопрос о природе на-

няется до  $1050^\circ$ , превращаясь затем в I — полиморфную разновидность  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  твердого раствора. Отжиг метастабильного твердого раствора, содержащего  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  от 50 до 53%, в области равновесного существования стронциевого твердого раствора, обеспечивает переход его в новую, несколько иную фазу как рентгенографически, так и кристаллооптически. Если метастабильная фаза имела форму крупных осколков призм, то после отжига образцы представляли мелкопризматические кристаллы с прямым погасанием и наличием трещиноватости вдоль оси удлинения с одновременным понижением показателей преломления. Например, для эквимольного состава 1 : 1 показатели преломления изменяются от  $n_g=1,775$ ,  $n_p=1,770$  до  $n_g=1,763$ ,  $n_p=1,758$ . Можно предположить, что в системе существует узкая область твердого раствора на основе состава 1 : 1 с новым структурным типом.

При охлаждении от температуры  $1400-1450^\circ$  образцов, содержащих от 15 до 46 мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ , было установлено интересное явление резкого расширения области гомогенности твердого раствора  $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  с растворением в нем до 46 мол. % (показана на диаграмме штриховкой) против равновесной границы  $\sim 8$  мол. %  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ . Образование метастабильной формы  $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  твердого раствора сопровождается необычным явлением снижения показателей преломления и одновременно двупреломления с растворением в  $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  германата  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  (рис. 2). Рассыпание названных образцов вызвано, очевидно, образованием пересыщенного метастабильного состояния твердого раствора  $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ . Рентгенографически метастабильный  $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  твердый раствор отличается от равновесного по значениям межплоскостных расстояний и интенсивностей отдельных линий.

В образцах с содержанием от 10 до 30 мол. % ортогерманата стронция, закаленных от  $1400-1500^\circ$ , обнаруживалось появление новой фазы в виде гексагональных пластинок с  $n_g=1,752$  и  $n_p=1,740$ . Пока не удалось выделить данную фазу в чистом виде с целью ее идентификации.

В заключение отметим, что предлагаемая система демонстрирует большие возможности изучения вопросов строения твердых растворов и природы фазовых переходов и в этом плане имеет непосредственное отношение к аналогичным системам силикатной технологии.

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

Поступило  
12 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Г. Гребенщиков, В. И. Шугова, Неорганические материалы, т. 6, в. 4, 773 (1970). <sup>2</sup> Р. Г. Гребенщиков, В. И. Шугова, ДАН, т. 204, № 4, 868 (1972). <sup>3</sup> Н. А. Торопов, А. К. Ширвинская, ДАН, т. 153, № 5, 1081 (1963). <sup>4</sup> W. Eysel, T. Hahn, Zs. Kristallogr., В. 131, Н. 4-5, 322 (1970). <sup>5</sup> Н. А. Торопов, П. Ф. Коновалов, ДАН, т. 40, № 4, 178 (1943). <sup>6</sup> G. Päselt, O. Henning, Zs. Hochschule Architektur u. Bauwesen Weimst, В. 15, Н. 3 (1968). <sup>7</sup> R. W. Ludekens, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 3, 281 (1956).