

KİMYA

УДК 541.123.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ О.А.АЛИЕВ, М.Р.АЛЛАЗОВ, Т.А.НАДЖАФОВА,
Ш.Ш.ШИХАЛИБЕЙЛИ*Бакинский Государственный Университет*
allazov_m@mail.ru

Фазообразование в системе $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ исследовано методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Образцы получены твердофазным спеканием смеси Ce_2O_3 , GeO_2 и H_3BO_3 в интервале температур 800-1000°C. В данном разрезе обнаружены три соединения составов $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 2B_2O_3$, $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 8B_2O_3$ и $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 18B_2O_3$.

Были изучены температурные зависимости электропроводности расплавов системы $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$, полученных в виде стекла.

Ключевые слова: фазовые равновесия, сложные бораты, электропроводности

Сложные оксиды с оксоанионами условно могут быть разделены, в основном, на две группы: смешаннокатионные и смешанноанионные. Из них наиболее распространены в природе синтезированные смешаннокатионные соединения как, например, хромоалюминат железа - $Fe(Cr, Al)_2O_4$, вольфрамомолибдат свинца - $Pb(W, Mo)O_4$. Природные и синтетические алюмосиликаты образованные совместной полимеризацией силикатных $[SiO_4]$ и алюмосиликатных $[AlO_4]$ тетраэдров и оксидов других металлов, относятся к смешаннокатионным соединениям. Примером может служить различные глинистые соединения, тепловые и металлургические шлаки. Структурные особенности этих силикатных соединений приведены в таблице 1.

Начиная с середины XX века изучались, в основном, тройные оксидные системы включающих два кислотных оксида с ярко выраженной кислотной функцией, в результате которых были получены смешанноанионные соединения. Попытка со стороны различных авторов получения соединений такого типа была предпринята в химии – оксидных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) при изучении трех компонентных оксидных систем, с участием двух кислотных оксидов [1-3].

Таблица 1

Структурные особенности этих силикатных соединений

Тип аниона	Структурная форма анионов	Химическая форма анионов	Соотношение O/Si	Названия силикатов
Конечные	Отдельные тетраэдры	$(SiO_4)^{4-}$	4,0	Ортосиликат
	Удвоенные тетраэдры	$(Si_2O_7)^{6-}$	3,5	Диортосиликат
	Кольцо из трех тетраэдров	$(Si_3O_9)^{6-}$	3,0	Метасиликат
	Кольцо из четырех тетраэдров	$(Si_4O_{12})^{8-}$	3,0	Циклический силикат
	Кольцо из шести тетраэдров	$(Si_6O_{18})^{12-}$	3,0	Циклический силикат
	Цепь из тетраэдров	$(SiO_3)^{2-}$	3,0	Цепочечный метасиликат
Бесконечные	Лента из шести тетраэдров	$(Si_4O_1)^{6-}$	2,75	Ленточный силикат
	Слой из шести тетраэдров	$(Si_2O_5)^{2-}$	2,5	Слоистый метасиликат
	Каркасный	$\{SiO_2\}$	2,0	Трехмерный силикат

Согласно [4] в системе $La_2O_3 - B_2O_3 - WO_3$ образуется два тройных соединения со смешанными оксоанионами, т.е. борато-вольфраматы состава $LaBWO_6$ и La_3BWO_9 .

Нами были исследованы тройная система $Ce_2O_3 - GeO_2 - B_2O_3$. Эта система нами исследована в виде псевдобинарной системы $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ с целью получения соединений РЗЭ со смешанными анионами. Система $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ нами была изучена методом обжига и закалки на образцах, полученных твердофазным синтезом из оксидов $Ce_2O_3 - 99,98\%$, $GeO_2 - 99,99\%$ и H_3BO_3 квалификации «ч.д.а.». Твердофазное спекание исходных компонентов, 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-Rt/Rh термопарой, помещенной в реакционный тигель. Охлаждение проводили при включенной печи. Для выполнения рентгенофазового анализа дифрактограммы снимали на приборе Дрон-2 (CuK_{α} – излучение).

На основе данных, полученных в результате проведенных физико-химических исследований, построили диаграммы состояния псевдобинарной системы $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$. Выяснилось, что в данной системе как в [5] в результате химического взаимодействия исходных компонентов в интервале температур $800-1000^{\circ}C$ образуются три соединения церия со смешанными анионами следующих составов: $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 2B_2O_3$, $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 8B_2O_3$ и $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 18B_2O_3$.

Система $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ характеризуется двумя эвтектическими точками. Первая эвтектическая точка располагается между дигерманатом церия состава $Ce_2Ge_2O_7$ и боратогерманата церия состава $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 2B_2O_3$ и кристаллизуется при $1050^{\circ}C$, вторая - между боратогерманатами

церия состава $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ при 977°C .

Боратогерманаты церия состава $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ плавятся конгруэнтно при 1178 ± 10 и $1120 \pm 10^\circ\text{C}$, соответственно. Третья оксидная фаза, обнаруженная в данной системе состава $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 18\text{B}_2\text{O}_3$ плавится инконгруэнтно при $908 \pm 10^\circ\text{C}$.

Рентгенограммы порошков исходных компонентов и обнаруженных в данной системе церия подтверждали результаты полученных данных на основе ДТА.

В псевдобинарной системе $\text{Ce}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 - \text{B}_2\text{O}_3$ обнаружена довольно большая область несмешиваемости. Она имеет места в области богатой борным ангидридом (75: 100% B_2O_3).

Путем быстрого охлаждения расплавов данной системы от 1200°C до комнатной температуры получают аморфные и стеклообразные бесцветные твердые тела. Нами было выявлено, что полученные расплавы в виде стекла устойчивы в кислой среде при комнатной температуре и трудно растворяются в разбавленной соляной кислоте при кипячении, негигроскопичны и на воздухе не подвергаются никаким изменениям.

Были изучены также некоторые физические свойства полученных аморфных твердых тел, в том числе температурные зависимости электропроводности (таблица 2). (При этих температурах измерения менялись в пределах от 200 до 300 К).

Таблица 2

**Температурные зависимости электропроводности
стекол системы $\text{Ce}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 - \text{B}_2\text{O}_3$**

Номер образца	Ce_2O_3 , масс. %	Ce_2O_3 , масс. %	B_2O_3 , масс. %	ΔE_g	σ (при 300 К) $\text{Ом}^{-1}, \text{см}^{-1}$
1	10	45	45	0,28	$9,1 \cdot 10^{-12}$
2	15	35	50	0,31	$1,1 \cdot 10^{-11}$
3	20	30	50	0,31	$2,1 \cdot 10^{-11}$
4	25	20	55	0,28	$3,2 \cdot 10^{-11}$
5	30	18	52	0,29	$3,3 \cdot 10^{-11}$
6	45	15	40	0,26	$3,6 \cdot 10^{-11}$

Как видно из полученных результатов в таблице 2, температурная зависимость электропроводности боратогерманатных стекол церия носит полупроводниковый характер. Изменение состава стекол мало влияет на величину электропроводности. Но с увеличением процентного содержания оксида церия Ce_2O_3 электропроводность аморфных тел возрастает.

Уменьшение наклона $\lg \sigma$ от $10^3/T$ с изменением состава данных образцов можно объяснить ростом подвижности носителей тока.

При температурах 77-180 К кривая температурной зависимости электропроводности практически не имеет наклона, но выше температуры 300 К ее наклон растет. Вероятно, это можно объяснить наличием дискретных локальных состояний в запрещенной зоне проводимости бо-

ратогерманатных стекол церия, поскольку ион Ce^{3+} может переходить в ион Ce^{4+} . Следовательно, экспоненциальный рост электропроводности от температуры в данных образцах можно приписать энергетической активацией носителей тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джурицкий Б.Ф., Лисанова Г.В. Соединения РЗЭ со смешанными оксоанионами // Ж. Неорган. химии, 1998, т.43, №12, с.2065.
2. Полкина К.К., Кузьмина Н.Е., Джурицкий Б.Ф. и др. Структура оксогерманатов РЗЭ $Ln_{II}GeP_3O_{26}$ // Ж. Неорган. химии, 1997, т.42, с.1246.
3. Джурицкий Б.Ф., Гохман Л.З., Кругко В.А. Синтез германатованадатов $Ln_{II}GeO_4(VO_4)_3 \cdot O_{10}$ ($Ln = La - Eu$) // Ж. Неорган. химии, 1997, т.42, с.1442.
4. Резник Е.М., Джурицкий Б.Ф. Изучение фазовых равновесий в тройных системах $Ln_2O_3 - B_2O_3 - WO_3$ // Неорган. химии, 1989, т.27, с.211.
5. Алиев О.А., Рустамов П.Г., Аллахвердиев Х.М. Система $Pr_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ // Ж. Неорган. химии, 1989, т.39, №1, с.192.

$Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI

O.Ə.ƏLİYEV, M.R.ALLAZOV, T.A. NƏCƏFOVA, Ş.Ş.ŞIXƏLİBƏYLİ

XÜLASƏ

$Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ sistemində faza tarazlığı diferensial-termiki və rentgenfaza analizi əsasında tədqiq edilmişdir. Sistemdə alınmış germanınatoborat ərintilərinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı, $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 2B_2O_3$, $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 8B_2O_3$ və $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 18B_2O_3$ tərkibli birləşmələrin mövcudluq sahələri müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: faza tarazlığı, mürəkkəb boratlar, elektrik keçiriciliyi

PHASE EQUILIBRIA IN THE $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ SYSTEM

O.A.ALIYEV, M.R.ALLAZOV, T.A. NAJAFOVA, Sh.Sh.SHIKHALIBAYLI

SUMMARY

By the method of roentgenography and differential-thermal analysis, phase – formations in the $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ system have been studied. The regions of the compositions of $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 2B_2O_3$, $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 8B_2O_3$, $Ce_2O_3 \cdot 2GeO_2 \cdot 18B_2O_3$ have been determined.

The temperature dependence of the electric peculiarities of the liquid phases has been studied in the $Ce_2Ge_2O_7 - B_2O_3$ system.

Key words: phase equilibrium, borate complex, electric peculiarities

Поступило в редакцию: 01.02.2013 г.

Подписано к печати: 06.03.2013 г.