

УДК 546.656.289.27.21

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$

О.А.АЛИЕВ, М.Р.АЛЛАЗОВ, Н.И.ЯГУБОВ, У.А.ГУЛИЕВА

Бакинский Государственный Университет
info(a)bsu.az

Фазовые равновесия в системе $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ исследованы методами ДТ и РФ анализа. Образцы получены твердофазным спеканием смеси Nd_2O_3 , GeO_2 и H_3BO_3 , взятых в определенных массовых соотношениях. В исследуемом разрезе обнаружены три соединения состава:

$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 18\text{B}_2\text{O}_3$.

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

Начиная с середины прошлого века, изучались, в основном, тройные оксидные системы, включающие два кислотного оксида, в результате чего были получены смешанноанионные соединения. Попытка со стороны различных авторов получения соединения такого типа была предпринята в химии редкоземельных элементов при изучении трехкомпонентных оксидных систем с участием двух кислотных оксидов [1-3].

В данной работе, представленной нами, исследована тройная оксидная система $\text{Nd}_3\text{O-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ в виде псевдобинарной системы $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ с целью получения соединений неодима со смешанными анионами.

Псевдобинарная система $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ была изучена методом обжига и закалки на образцах, полученных твердофазным синтезом из оксидов Nd_2O_3 – 99,98%, GeO_2 – 99,98%, H_3BO_3 квалификации «ч.д.а.».

Твердофазное спекание указанных исходных компонентов, взятых в необходимых массовых соотношениях, проводили в платиновом тигле с повторным перетирированием до достижения равновесия, которое контролировалось рентгенографически. Температура в шахтной электрической печи поддерживалась с помощью потенциометра ЭПВ-2-07 и контролировались Pt-Pt/Rh термопарой, помещенной в реакционной тигель. Охлаждение проводили при включенной печи. Для выполнения рентгенофазового анализа

дифрактограммы снимались на приборе Дрон-2 (СиК α -излучение).

На основе данных, полученных в результате проведенных вышеуказанных физико-химических исследований, построили диаграммы состояния псевдобинарной системы Nd₂Ge₂O₇-V₂O₃. Выяснилось, что в данной системе в результате химического взаимодействия исходных компонентов при их термической обработке образуются три соединения со смешанными анионами следующих составов: Nd₂O₃ · 2GeO₂ · 2V₂O₃, Nd₂O₃ · 2GeO₂ · 8V₂O₃ и Nd₂O₃ · 2GeO₂ · 18V₂O₃.

Выяснилось, что система Nd₂O₃-GeO₂-V₂O₃ характеризуется двумя эвтектическими точками. Первая эвтектическая точка располагается между дигерманатом неодима состава Nd₂Ge₂O₇ и кристаллизуется при 1040° С, а вторая точка располагается между боратогерманатом неодима состава Nd₂O₃ · 2GeO₂ · 2V₂O₃ и Nd₂O₃ · 2GeO₂ · 8V₂O₃ при 965° С. Синтезированные боратогерманаты неодима состава Nd₂O₃ · 2GeO₂ · 2V₂O₃ и Nd₂O₃ · 2GeO₂ · 8V₂O₃ плавятся конгруэнтно при 1175 ± 10° С и 1115 ± 10° С, соответственно. Третья твердая оксидная фаза состава Nd₂O₃ · 2GeO₂ · 18V₂O₃ плавится инконгруэнтно при 915 ± 10° С.

Данные рентгенофазового анализа исходных компонентов и обнаруженных борато германатов неодима подтвердили результаты данных ДТА. При исследовании в данной псевдобинарной системе Nd₂Ge₂O₇-V₂O₃ обнаружена область несмешиваемости, имеющая место в области, богатой борным ангидридом от 70 до 100% V₂O₃.

Известно, что борный ангидрид и диоксид германия являются неорганическими полимерами. В структуре этих полимеров существует сильное химическое взаимодействие между слоями, приводящее к появлению дополнительных химических связей между этими слоями. Такой связкой вполне может быть трехцентровая связь, поскольку молекулы имеют для этого достаточно высокую концентрацию электронов неподеленных пар. Поэтому в стеклообразном состоянии в V₂O₃ и GeO₂ 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 способствует разделению зарядов, благоприятствует увеличению такой ковалентности, облегчая тем самым полимеризацию расплава с повышением его стеклообразующей способности.

В бинарной системе Nd₂O₃-V₂O₃ область стеклообразования находится в пределах 36,5 ÷ 94,5 мол% V₂O₃, а в системе GeO₂-V₂O₃ - в пределах 5,6 ÷ 93,5 мол% V₂O₃, а в системе Nd₂O₃- Ge₂O₂ - в пределах 64,7 ÷ 100 мол% Ge₂O₂.

Для точного определения границы однородных стекол на трех сторонах в системе Nd₂Ge₂O₇-V₂O₃, нами были синтезированы соединения

нужного состава уточняющие границы стеклообразования. На основе данных физико-химических исследований построена ориентировочная область стеклообразования в вышеуказанной системе.

Путем быстрого охлаждения расплавов псевдобинарной системы $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ от 1200°C до комнатной температуры, получают аморфные и стеклообразные твердые тела с фиолетовой окраской. Было выявлено, что полученные расплавы в виде стекла устойчивы в кислой среде при комнатной температуре. 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 покрытий изоляторов в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев О.А., Рустамов П.Г., Аллавердиев Х.М. Система $\text{Pv}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ //Ж. Неорганической химии. 1989, т.34, в.7, с. 1834
2. Джуринский Б.Ф., Гохман Л.З., Крутко В. А. Синтез германатованадатов $\text{Lin}_n\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_3\text{O}_{10}$ (Lin-La-Eu)//Ж. Неорганической химии. 2004, т.42, в.5, с. 1442
3. Джуринский Б.Ф., Лисанова Г.В. Соединения со смешанными оксоанионами //Ж. Неорганической химии. 1998, т.26, в.12, с. 2065
4. Алиев О.А., Зульфугарлы Дж.И. Изотермический разрез системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO-B}_2\text{O}_3$ при 1000°C //Ж. Неорганической химии. 1981, т.26, в.12, с. 3347

$\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ SİSTEMİNDƏ FAZAƏMƏLƏGƏLMƏ

O.A.ƏLİYEV, M.R.ALLAZOV, N.İ.YAQUBOV, U.A.QULİYEVA

XÜLASƏ

$\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ sistemində fazaəmələgəlmə diferensial-termiki və rentgen faza analizi əsasında tədqiq edilmişdir. Sistemdə $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ və $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 18\text{B}_2\text{O}_3$ tərkibli oksid fazaların mövcud sahələri müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: fazaəmələgəlmə, mürəkkəb boratogerminatlar.

PHASE FORMATION IN THE $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

O.A.ALIYEV, M.R.ALLAZOV, N.I.YAGUBOV, U.A.GULIYEVA

SUMMARY

Phase formations in the $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ system have been studied by means of x-ray diffraction and differential-thermal analysis. The samples have been obtained through hard-phase sintering of Nd_2O_3 , GeO_2 and H_3BO_3 mixtures taken in certain mass correlations. Three compounds: $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 18\text{B}_2\text{O}_3$ have been determined in the profile.

Key words: phase equilibria, complex boratogerminates, mixed oxoanions.

*Поступила в редакцию: 02.03.2015 г.
Подписано к печати: 21.04.2015 г.*