ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XVIII, № 5, 1965 Химические науки

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.284+546.668+546.73

С. А. Бабаян

Взаимодействие ортосиликата кобальта с ортосиликатом иттербия

Редкоземельные элементы, их окислы и соединения нашли большое применение в новой технике. Построены бинарные системы „редкоземельный элемент—кремнезем" и изучены некоторые свойства редкоземельных силикатов. К числу наиболее перспективных редкоземельных силикатов принадлежат ортосиликаты $Ln_4(SiO_4)_3$, где Ln — редкоземельные элементы, однако, синтез их в чистом виде несколько затруднен, так как они при температурах ниже 1600°С распадаются на два других силиката — оксиортосиликат $Ln_2O(SiO_4)$ и диортосиликат $Ln_2SiO_2O_7$.

Одним из путей стабилизации ортосиликатов редкоземельных элементов является их взаимодействие с другими силикатами.

Для изучения взаимодействия редкоземельных ортосиликатов с другими ортосиликатами нами выбраны следующие частные бинарные разрезы: Co_2SiO_4—$Yb_4(SiO_4)_3$; Ni_2SiO_4—$Yb_4(SiO_4)_3$. Система Yb_2O_3—SiO_2 изучена Тороповым и Бондарь [1], ортосиликаты никеля и кобальта синтезированы нами ранее [2].

В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты изучения псевдобинарного частного разреза Co_2SiO_4—$Yb_4(SiO_4)_3$. Система изучалась методом закалки в микропечи Галахова [3] в вакууме или в среде аргона, с заполнением таблицы отжигов и закалок и последующим построением фазовой диаграммы. Гетерогенное равновесие нами не достигнуто из-за частичной термической диссоциации ортосиликата кобальта с последующим восстановлением окиси кобальта до металла. Основными методами исследования были кристаллооптический и рентгенографический. Фазовая диаграмма псевдобинарной системы Co_2SiO_4—$Yb_4(SiO_4)_3$ представлена на рисунке 1.

В системе Co_2SiO_4—$Yb_4(SiO_4)_3$ образуется узкая область прерывных твердых растворов ортосиликата кобальта, вплотную примыкающая к ординате чистого ортосиликата кобальта (после № 1). Присутствие этого поля объясняется близостью ионных радиусов иттербия и кобальта (1 Å и 0,8 Å соответственно по Гольдшмидту) и наличием в их составе одинаковой структурной группы $(SiO_4)^{4-}$. Однако различие кристал-

лической решетки ортосиликатов кобальта и иттербия и различная поляризация Yb^{3+} и Co^{2+} делают невозможным проявление более глубокого изоморфизма между ними.

Более высокая энергия кристаллической решетки ортосиликата иттербия (по сравнению с ортосиликатом кобальта) препятствует (по Ферсману) образованию подобного поля в другом конце диаграммы. Ортосиликат иттербия устойчив при температурах выше 1600°С (поле № 5) и является в этом поле единственной кристаллической фазой. При температурах ниже 1600°С ортосиликаты иттербия и кобальта взаимодействуют между собой с образованием двух молей диортосиликата иттербия и двух молей CoO:

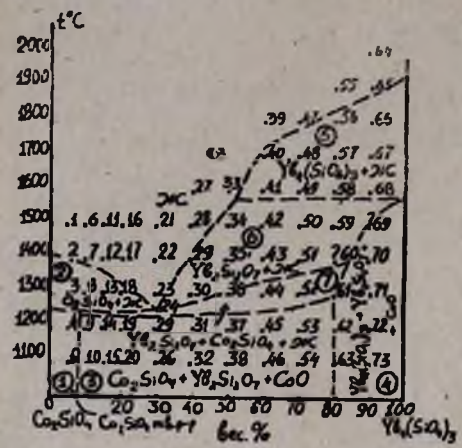

Рис. 1. Фазовая диаграмма псевдобинарного разреза Co_2SiO_4—$Yb_4[SiO_4]_3$.

$$Co_2SiO_4 + Yb_4(SiO_4)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2Yb_2Si_2O_7 + 2CoO.$$

Эта реакция при низких температурах необратима. Пересчет молярных процентов на весовые показал, что для полноты реакции требуется 82% $Yb_4(SiO_4)_3$ и 18% Co_2SiO_4, что хорошо согласуется с экспериментом (80 и 20% соответственно). Реакционная область распространяется в широком интервале температур и охватывает составы, обусловленные фазовыми полями №№ 2, 3, 4, 6, 7.

Интересно поле № 4. В этом поле совместно существуют ортосиликат иттербия, диортосиликат иттербия и закись кобальта. Это поле находится в реакционной области; из-за недостаточного количества ортосиликата кобальта ортосиликат иттербия находится в свободном состоянии. Согласно [1], при этих температурах ($>1600°$) $Yb_4(SiO_4)_3$ должен распадаться на диортосиликат и оксиортосиликат иттербия. Однако, в поле № 4 $Yb_4(SiO_4)_3$ находится в виде вполне устойчивой и самостоятельной фазы. Это явление мы объясняем тем, что закись кобальта, освобождающаяся при вышеуказанной реакции, частично входит в решетку ортосиликата иттербия, стабилизируя ее при более низких температурах. Нами проведена проверка этого положения. При температуре 1400—1500°С в присутствии до 0,3—0,4% (вес.) закиси кобальта из шихты, содержащей $Yb_2O_3 : SiO_2 = 2 : 3$, был синтезирован чистый ортосиликат иттербия.

АН СССР
Институт химии силикатов
Госплан СССР
Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 30 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. А. Торопов, И. А. Бондарь*, Изв. АН СССР, ОХН, 1372 (1961); Труды VI совещания по экспериментальной и технической петрографии и минералогии. Москва, 303 (1962).
2. *Н. А. Торопов, С. А. Бабаян*, ЖНХ (в печати).
3. *Ф. Я. Галахов*, Заводская лаборатория, 17, 212 (1951).