

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.74+546.289

СИНТЕЗ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГЕРМАНАТОВ
НИКЕЛЯ

А. К. ЗУРНАЧЯН, С. А. БАБАЯН и Г. Г. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР,

Ереванский государственный университет

Поступило 20 I 1970

Изучена кинетика образования германата никеля из спеков GeO_2/NiO состава 1:1 и 1:2. Показано, что в системе $\text{NiO}-\text{GeO}_2$ образуется одно соединение—*орто*-германат никеля $\text{Ni}_2[\text{GeO}_4]$. Изучены рентгенографические и кристаллооптические свойства германата никеля.

Рис. 3, библи. ссылок 7.

Положение кремния и германия в одной группе периодической системы и близость значения их физико-химических параметров объясняют кристаллохимическую аналогию германатов и силикатов.

Относительная легкоплавкость двуокиси германия и близость теплот образования тетраэдрических радикалов $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{GeO}_4]$ позволяют «моделировать» силикатные системы и объяснять многие процессы, происходящие в тугоплавких силикатных системах.

По ряду свойств германаты при практическом их применении иногда превосходят силикаты, что делает перспективным изучение новых германатных систем.

В литературе [1, 2] имеются данные по синтезу шпинелевого германата никеля состава $2\text{NiO}\cdot\text{GeO}_2$ с параметром решетки 8,231 Å. Однако в указанных работах не приводятся диаграмма состояния системы $\text{NiO}-\text{GeO}_2$ и подробное описание физико-химических свойств и условий синтеза чистого германата никеля.

В настоящей работе исследованы кинетика образования германата никеля и некоторые его физико-химические свойства. Можно предположить, что в системе $\text{NiO}-\text{GeO}_2$, кроме *орто*-германата никеля, возможно образование и более кислых германатов, так как GeO_2 , по сравнению с SiO_2 , меньше склонна к образованию ликвиации. Поэтому при твердофазовом синтезе исследовались два состава с мольным соотношением NiO/GeO_2 —1:1 (*мета*-германат) и 2:1 (*орто*-германат).

В качестве исходных материалов использовались закись никеля марки «ч.» и двуокись германия люминофорной чистоты. Эквимольная смесь NiO и GeO_2 для гомогенизации перемешивалась в агатовой ступке и в орде спирта в течение 1,5 часов. Состав шихты корректировался, если при его анализе наблюдалась разница в стехиометрии.

Кинетика образования германатов никеля изучалась методом определения количества свободной закиси никеля в зависимости от температуры и времени обжига. Поэтому важным в исследованиях является подбор соответствующего растворителя, который растворял бы NiO и не растворял образовавшийся германат и свободную GeO_2 . В литературе [3] отмечается, что растворимость GeO_2 в 57%-ной азотной кислоте составляет 0,008 г/л. Нами найдено, что синтезированный германат никеля при кипячении в азотной кислоте в течение 3 часов также не растворим. Исходя из этого, в качестве избирательного растворителя закиси никеля нами принята 57%-ная HNO_3 . Растворенная NiO титровалась трилоном «Б» в присутствии индикатора мурексиды [4]. Обжиг образцов производился в течение 1, 2, 3 и 4 часов при 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 и 1200°. Летучесть GeO_2 при этих температурах была незначительной [3]; поэтому мы этим фактором пренебрегли. После каждой выдержки образцы закаливались на воздухе и анализировались на свободную NiO.

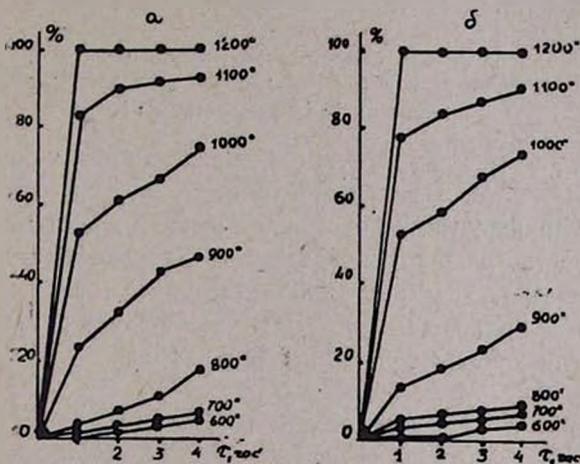


Рис. 1. Кинетические кривые образования *орто*-германата из спеков состава NiO/GeO₂: а—1:1; б—2:1.

Кинетические кривые образования германатов никеля приведены на рисунке 1. Расчитана также энергия активации реакции образования германатов никеля [5]. На рисунке 2 приводятся экспериментальные данные о зависимости константы равновесия реакции образования *орто*-германата ($\lg k$) от обратной температуры.

Как видно из рисунка 1, кинетические кривые образования ортогерманатов для спеков состава 1:1 и 2:1 похожи. Реакция образования германатов при температуре выше 900° очень интенсивна, причем количество образовавшегося германата никеля сильно зависит от продолжительности обжига. Энергия активации реакции образования германата при *мета*-германатной исходной стехиометрии равна 6,4 ккал/моль, а *орто*-германатной— 8,5 ккал/моль; это указывает на то, что при обеих реакциях образуется одно соединение—*орто*-германат.

Кристаллооптические и рентгенографические исследования подтвердили кинетические данные.

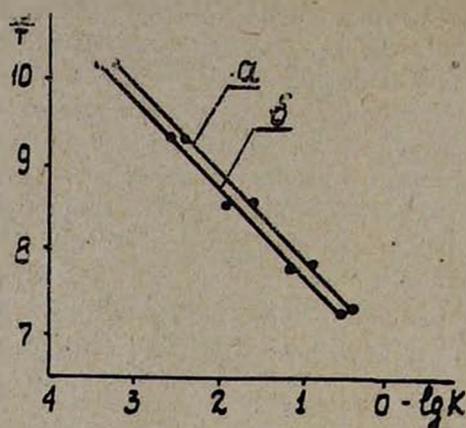


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ реакции образования германатов никеля от температуры: а — состав 1:1; б — состав 2:1.

Спек состава 2:1 макроскопически представляет собой образование светло-зеленого цвета. Под микроскопом видны кристаллы светло-зеленого цвета с показателем преломления выше 2, кристаллы изотропные. Химический состав спека соответствует стехиометрическому (28,88% NiO, 71,12% GeO₂). Из кристаллооптических и рентгенографических (рис. 3) данных видно, что при реакции образуется кубический ортогерманат никеля со структурой шпинели.

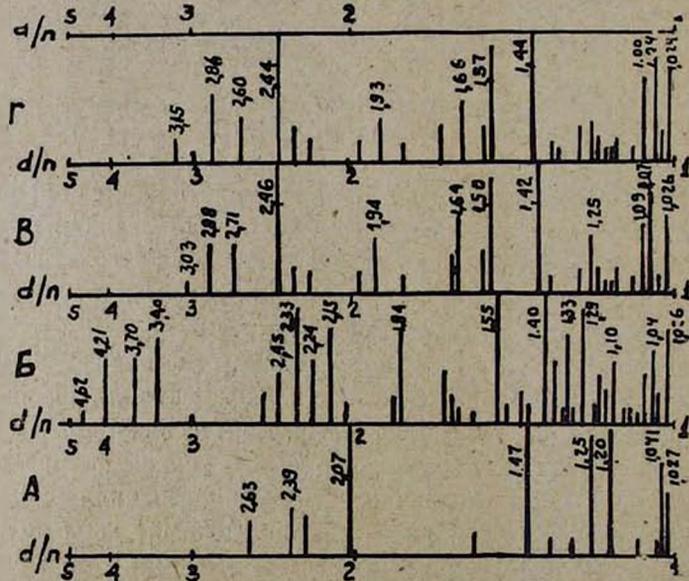
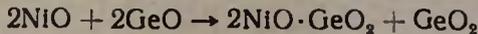


Рис. 3. Рентгенограммы образцов: А — NiO; Б — GeO₂; В — состав 1:2; Г — состав 1:1.

Спек состава 1:1 макроскопически представляет собой образование светло-зеленого цвета. Под микроскопом также наблюдаются кристаллы светло-зеленого цвета, изотропные, с показателем преломления выше 2. Кроме них, наблюдаются образования белого цвета, также изотропные, с показателем преломления, равным 1,7. Рентгенограммы спеков состава 1:1 и 2:1 похожи (рис. 3). Таким образом, при реакции:



образуется орто-германат никеля и остается свободной GeO_2 . Отсутствие линий GeO_2 на рентгенограмме объясняется образованием стеклообразной GeO_2 при воздушной эжжалке спека (изотропная фаза с $N=1,7$).

В системе $\text{SiO}-\text{GeO}_2$, как и в системе $\text{NiO}-\text{SiO}_2$ [6, 7], образуется одно соединение $\text{Me}_2(\text{RO}_2)$. Изменение структуры с ромбической у ортосиликата на кубическую у орто-германата можно объяснить способностью германия менять координационное число с тетраэдрического на октаэдрическое.

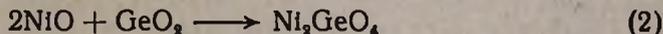
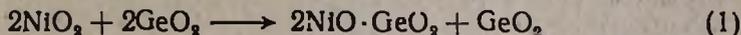
ՆԻԿԵԼԻ ԳԵՐՄԱՆԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ա. Ղ. ՋՈՒՌԱԶՅԱՆ, Ս. Ա. ԲԱՐԱՅԱՆ և Գ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

GeO_2-NiO սիստեմում ուսումնասիրված է երկու բաղադրություններում իսկապատասխանում են օրթոգերմանատին ($2\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2$) և մեթագերմանատին ($\text{NiO} \cdot \text{GeO}_2$), Ռենտգենաֆազային և միկրոսկոպիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ վերոհիշյալ երկու բաղադրություններում առաջանում է միայն Ni_2GeO_4 (օրթոգերմանատ) միացությունը, որն ունի շարժական մանրէրկան ցանց:

Ուսումնասիրված է նաև



ռեակցիաների կինետիկան և հաշված է նրանց ակտիվացման էներգիան 600—1200 ջերմաստիճանային ինտերվալում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Durlit-Varambon, E. Bertaut, R. Rauthenet, Ann. Chim., 1, 525 (1965).
2. A. Ringwood, M. Seabrook, J. Geophys. Res., 68, 4601 (1963).
3. И. В. Тананаев, М. Я. Шпурт, Химия германия, Изд. «Химия», Москва, 1967.
4. Р. Пршибл, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, Москва, 1960.
5. Р. В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов, Изд. «Высшая школа», Москва, 1966.
6. B. Phillips, I. I. Hutta, I. I. Warsaw, J. Am. Ceram. Soc., 46, 12 (1963).
7. Н. А. Торопов, С. А. Бабаян, ЖНХ, 11, 131 (1966).