Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и С. Г. ТРЕСВЯТСКИЙ *

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ $GeO_2 - Li_2O$

В системе $GeO_2 - Li_2O$, согласно литературным данным, найдены только два соединения: Li_2GeO_3 с т. пл. 1239° и Li_4GeO_4 с т. пл. 1298° (1).

При изучении указанной системы мы использовали метод кривых нагревания. В качестве исходных компонентов были взяты химически чистые двуокись германия и карбонат лития. GeO_2 была получена нами окислением порошка германия чистотой 99,96%. Окисление германия производилось при температуре 600—700° в среде кислорода в течение 12 час. Химический состав Li_2CO_3 (в %): SO_4 0,01; NO_3 0,005; Cl 0,005; Fe 0,001; тяжелые металлы 0,002; щелочные металлы 0,2.

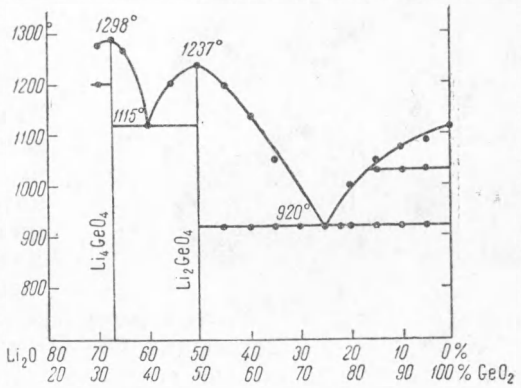


Рис. 1. Диаграмма состояния $GeO_2 - Li_2O$

Исследования проводились в силитовой печи. Для равномерного распределения температуры внутри печи вставлялась тонкая корундовая труба. Измерение температуры производилось Pt/PtRd термопарой, горячий спай которой опускался в исследуемое вещество на расстоянии 2—3 мм от дна платинового тигля. Платиновый тигель с исследуемым веществом прикреплялся к термопаре при помощи перекладинки из капиллярной корундовой трубочки. Запись кривых нагревания и охлаждения производилась автоматическим потенциометром. Для проверки градуировки было произведено контрольное определение температуры плавления метасиликата лития Li_2SiO_3, плавящегося при 1201°. Отклонения от указанной температуры лежали в пределах ошибки отсчета по шкале прибора $\pm 3°$.

Смеси из GeO_2 и Li_2CO_3 готовились через каждые 5 мол. %. Для исследований брались навески смесей от 4 до 4,5 г. Нагревание смеси в печи производилось со скоростью 25° в минуту. Определение тепловых эффектов повторялось в среднем 6—7 раз и принималось, если отклонения повторных определений не превышали $\pm 3°$. Полученные сплавы подвергались исследованию. Кривые нагревания были получены на 17 смесях.

Данные исследования системы $GeO_2 - Li_2O$ приведены в табл. 1 и на рис. 1.

---

* В экспериментальной части работы приняла участие Р. И. Байкова.

Проверка температуры плавления соединения Li_2GeO_3 в системе $GeO_2 - Li_2O$ была произведена на составе 50 мол. % GeO_2 и 50 мол. % Li_2O. При нагревании указанной смеси на кривой был отмечен только один эндотермический эффект, соответствующий температуре $1237 \pm 3°$.

Исследования показали, что при температуре 920—930° для составов 55—70 мол. % GeO_2 наблюдается хорошо выраженный эндотермический эффект, который соответствует температуре плавления эвтектики между Li_2GeO_3 и GeO_2. Кроме того, отмечены вторые эффекты, соответствующие окончательному расплавлению смеси (ликвидусу системы), за исключением состава из 70 мол. % GeO_2 и 30 мол. % Li_2O, лежащего вблизи эвтектики, где два тепловых эффекта сливаются в один.

Таблица 1

Исходный состав в мол. %		Т-ра солидуса в °С	Т-ра ликвидуса в °С	Т-ра полиморфного превращения в °С
GeO_2	Li_2O			
100	—	—	1115 ± 3	—
95	5	920	1030	1025 ± 3
90	10	920	1080	1035 ± 3
85	15	925 ± 3	1050	1035 ± 3
80	20	925	1000	—
78	22	920	968 ± 3	—
75	25	920	—	—
70	30	920	—	—
65	35	920	1050	—
60	40	920	1135	—
55	45	930	1200	—
50	50	—	1237 ± 3	—
45	55	1115 ± 3	1215 ± 3	—
40	60	1120	—	—
35	65	1115 ± 3	1270	—
33,3	66,6	—	1295 ± 3	—
30	70	1225 ± 3	1285 ± 3	—

На кривых охлаждения для смеси 70 мол. % GeO_2 и 30 мол. % Li_2O наблюдаются две остановки, из которых одна соответствует эффекту затвердения эвтектики, а другая — выпадению кристаллов Li_2GeO_3.

При исследовании состава с 75 мол. % GeO_2 на кривых нагревания и охлаждения наблюдалось по одному эффекту, температура которых совпадает с температурами солидуса в системе $GeO_2 - Li_2O$ для составов от 55 до 70 мол. % GeO_2, что указывает на то, что этот состав соответствует эвтектике между GeO_2 и Li_2GeO_3.

У составов, содержащих 85—95 мол. % GeO_2, на кривых нагревания наблюдается по две остановки. Не исключена возможность, что третья остановка, наблюдаемая при охлаждении, соответствует полиморфному превращению GeO_2. Первая остановка при нагревании имеет температуру $920 \pm 3°$ и соответствует плавлению эвтектики. Вторая остановка соответствует полному расплавлению смеси и имеет различную температуру плавления, что зависит от состава смеси. Третья остановка при охлаждении наблюдается при температуре 1030—1040° и, как мы уже указали выше, повидимому, соответствует полиморфному превращению GeO_2.

Температура плавления химически чистого GeO_2 была определена в $1115 \pm 3°$.

При изучении составов от 45 до 30 мол. % GeO_2 было определено соединение Li_4GeO_4 с т. пл. $1295 \pm 3°$, что подтвердило литературные данные. Определен эвтектический состав, соответствующий смеси 60% Li_2O и 40% GeO_2 между соединениями Li_2GeO_3 и Li_4GeO_4, имеющей т. пл. $1115 \pm 3°$.

На кривых охлаждения в области составов 45—30 мол. % GeO_2 и 55—70 мол. % Li_2O термические эффекты при нагревании совпали с эффектами при охлаждении, что указывает на то, что в данных составах явлений переохлаждения в расплавах почти не наблюдается.

При нагревании смеси, содержащей 30 мол. % GeO_2, наблюдается два термических эффекта, из которых один при температуре 1200° соответствует плавлению эвтектики между Li_4GeO_4 и Li_2O, а другой — полному расплавлению смеси указанного состава при температуре 1275°. Изучение составов, содержащих GeO_2 меньше 30 мол. %, не

К статье П. П. Будникова и С. Г. Тресвятского, стр. 761

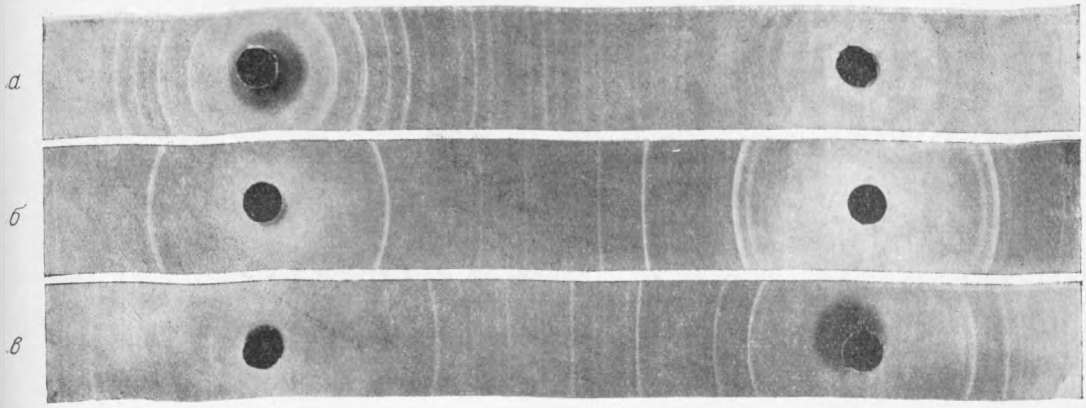


Рис. 2. Рентгеноструктуры: *а* — GeO_2; *б* — Li_2O; *в* — Li_2GeO_3



Рис. 3. Кристаллы Li_2GeO_3



Рис. 4. Эвтектическая структура, окруженная отдельными белыми кристаллами GeO_2; × 70

К статье А. М. Блох, стр. 835



Рис. 1. Галенитосодержащий органогенный известняк. Черные пятна — кристаллы галенита. × 20. Николи ||

производилось, так как свободная Li_2O сильно разъедала платиновый тигель и термопару.

Для подтверждения фазового состава и определения некоторых фаз в системе $GeO_2 - Li_2O$ были проведены микроскопические исследования закристаллизованных составов в проходящем и отраженном свете. Микроскопически исследовались составы, содержащие 50, 60, 75, 85 и 100 мол. % GeO_2. Для исследований в отраженном свете были приготовлены полированные образцы из составов, содержащих 50, 75 и 85 мол. % GeO_2.

При исследовании кристаллической GeO_2 было обнаружено, что она состоит из анизотропных удлиненных кристаллов с показателем преломления $N_g = 1{,}781$ и $N_p = 1{,}574 \pm 0{,}02$. Кристаллы неплеохроичны и обладают совершенной спайностью. Рентгеновский анализ показал, что GeO_2 имеет тетрагональную объемноцентрированную решетку с $a = 4{,}388$ Å и $c = 2{,}859$ Å (см. рис. 2 *а*).

Рентгеновский анализ показал, что Li_2O имеет гранецентрированную кубическую решетку, $a = 4{,}602$ Å (см. рис. 2 *б*).

Исследование под микроскопом образца состава 50 мол. % GeO_2 и 50 мол. % Li_2O, который по диаграмме состояния (рис. 1) является соединением Li_2GeO_3, показало, что кристаллы его не плеохроичны, изотропны с ясной спайностью, показатель преломления $N_m = 1{,}686$. При исследовании в отраженном свете (см. рис. 3) видно, что кристаллы Li_2GeO_3 светлые, без эвтектики и не имеют примесей других фаз.

Рентгеновский анализ показал, что Li_2GeO_3 кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую решетку с $a = 6{,}795$ Å (см. рис. 2 *в*).

Из диаграммы состояния системы $GeO_2 - Li_2O$ следует, что состав, содержащий 75 мол. % GeO_2, имеет эвтектику между GeO_2 и Li_2GeO_3. Исследование под микроскопом в проходящем свете позволило установить, что полученный плав состоит из двух фаз. Одна фаза представляет собой удлиненные анизотропные кристаллы с прямым погашением с совершенной спайностью. Показатели преломления $N_g = 1{,}78$ и $N_p = 1{,}56$, т. е. кристаллы подобны GeO_2. Другая фаза представляет собой изотропные кристаллы с ясной спайностью. Показатель преломления этих кристаллов 1,65, т. е. они подобны Li_2GeO_3.

Исследование состава, содержащего 85 мол. % GeO_2, под микроскопом в отраженном свете показало наличие типичной эвтектики, среди которой наблюдаются крупные первичные кристаллы GeO_2 белого цвета (см. рис. 4).

Исследование под микроскопом образцов, содержащих 60 мол. % GeO_2, показало, что они, так же как и предыдущие образцы, состоят из двух фаз эвтектики, среди которой наблюдаются крупные первичные кристаллы.

Выводы. Изучение диаграммы состояния $GeO_2 - Li_2O$ подтвердило наличие в указанной системе соединения Li_2GeO_3 с т. пл. $1237 \pm 3°$ и Li_4GeO_4 с т. пл. $1295 \pm 3°$.

В системе $GeO_2 - Li_2O$ обнаружено две эвтектики: одна находится между Li_2GeO_3 и GeO_2 с составом 75 мол. % GeO_2 и 25 мол. % Li_2O и т. пл. $920 \pm 3°$. Другая эвтектика с составом 60 мол. % GeO_2 и 40 мол. % Li_2O находится между Li_2GeO_3 и Li_4GeO_4 и имеет т. пл. $1115 \pm 3°$.

Установлено, что при температуре $1035 \pm 3°$ в составах от 85 до 95 мол. % GeO_2 и, соответственно, 15—5 мол. % Li_2O, повидимому, наблюдается полиморфное превращение GeO_2.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
22 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Schwarz, Ber., No. 62 (1929) (Цит. по H. Remy, Lehrbuch der anorg. Chemie, 1, Leipzig, 1931).