

И. В. АРХАНГЕЛЬСКИЙ, Б. Н. КОЛОДНЕВ, Л. Н. КОМИССАРОВА,
А. А. ФОТЧЕНКОВ

ОН-ГРУППЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО ФТОРФЛОГОПИТА

(Представлено академиком В. И. Спицыным 11 II 1971)

В настоящее время широко распространено мнение, что в кристаллах синтетической слюды — фторфлогопита не содержится гидроксильных групп. Считается, что данное соединение — аналог природного флогопита, в структуре которого гидроксил полностью замещен на фтор (¹⁻³). Это подтверждалось рядом работ (^{1, 4, 5}), в которых на основании изучения инфракрасных спектров поглощения был

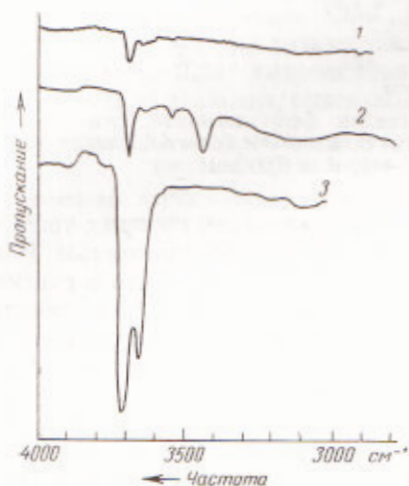


Рис. 1. И.-к. спектры, снятые под углом 43° к плоскости (001) для кристаллов фторфлогопита двух разных плавок толщиной $d = 1,24$ (1) и $d = 2,74$ мм (2) и с месторождения Ковдор, $d = 0,061$ мм (3)

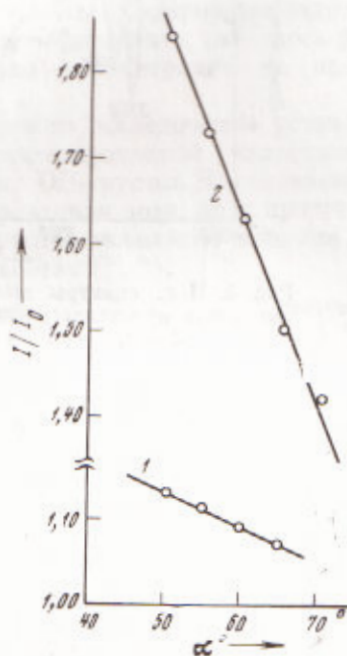


Рис. 2. Зависимость оптической плотности образцов фторфлогопита (1) и алданского флогопита (2) от угла наклона плоскости (001) к вектору и.-к. излучения

сделан вывод, что фторфлогопит не имеет полос поглощения в области частот около 3700 см^{-1} .

В настоящей работе методом и.-к. спектроскопии обнаружены ОН-группы во фторфлогопите и сделана попытка количественно оценить их содержание. В качестве образцов для исследования были взяты монокристаллы искусственного «нормального» фторфлогопита семи разных плавок, синтезированного во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья методом кристаллизаций из расплава (⁶⁻⁸), и монокристаллы природного флогопита месторождений Памира, Алдана и Кольского полуострова. Спектры поглощения в различных направлениях

кристалла снимались на и.-к. спектрофотометрах UR-20 и Perkin — Elmer mod. 457 в интервале частот от 2300 до 4000 см^{-1} . Для одного и того же образца спектры, полученные на обоих приборах, совпадали.

В и.-к. спектрах монокристаллов природного флогопита наблюдаются полосы поглощения на частотах 3670 и 3710 см^{-1} (рис. 1, 3). Как известно, область 3600—3720 см^{-1} характерна для валентных колебаний ОН-группы в слюдах и других минералах (⁴, ⁵, ⁹⁻¹²). Направление ОН-связи в структуре флогопита нормально к плоскости спайности (⁴, ⁵, ⁹), поэтому интенсивность полос поглощения валентных колебаний ОН-группы является функцией угла между направлением электрического вектора и.-к. излучения и плоскостью (001) кристалла (рис. 2, 2). Для синтетического фторфлогопита в указанной области спектра нами обнаружены полосы погло-

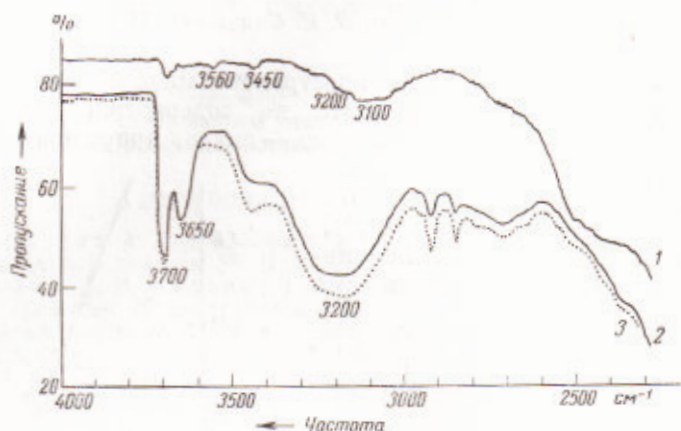


Рис. 3. И.-к. спектры монокристалла фторфлогопита, снятые вдоль кристаллографических осей: 1 — *c*, *d* = 4,46 мм; 2 — *a*, *d* = 10,04 мм; 3 — *b*, *d* = 9,99 мм

щения ОН-группы при 3650 и 3700 см^{-1} , интенсивность которых тоже закономерно увеличивается с уменьшением угла между плоскостью (001) и вектором и.-к. излучения (рис. 2, 1). Следовало полагать, что в рассматриваемых слюдах поглощение будет наибольшим в направлении, параллельном плоскости спайности. Снятые нами и.-к. спектры монокристалла фторфлогопита вдоль его кристаллографических осей действительно показали, что интенсивность полос поглощения ОН-группы максимальна при съемке в направлении осей *a* и *b* (рис. 3, 2 и 3). Разные частоты $\nu(\text{OH})$ (3650 и 3700 см^{-1}) для фторфлогопита свидетельствуют о наличии двух структурных разновидностей гидроксильных групп, находящихся в различных ассоциациях.

С уменьшением толщины образцов интенсивность полос поглощения слюды уменьшается. Максимумы поглощения в области 3700 см^{-1} отсутствуют в спектрах тонких образцов фторфлогопита из-за незначительного количества содержащихся в них гидроксильных групп. Наименьшая толщина пластинки искусственной слюды, при которой описываемые максимумы еще не сливаются с общим фоном поглощения, различна для разных кристаллов, но при толщинах менее 0,2 мм эти полосы не наблюдались для образцов изученных плавок при любых углах наклона плоскости (001) к вектору излучения. Эти полосы появлялись, однако, при съемке нескольких тонких пластинок, сложенных вместе.

В и.-к. спектрах образцов фторфлогопита, снятых вдоль плоскости спайности, присутствует широкий максимум около 3200 см^{-1} . В перпендикулярном к этому направлению выявляется еще полоса поглощения при ~ 3100 см^{-1} (рис. 3). Это служит доказательством того, что в синтетической слюде имеется два сорта молекул воды, которые занимают различ-

ное положение в кристалле. Молекулы H_2O , валентные колебания которых вызывают поглощение при 3200 см^{-1} , ориентированы в кристаллах, так же как и OH -группы, в направлении оси c . Определение природы полос поглощения в интервале $2300-3000\text{ см}^{-1}$ (кривые 2 и 3 рис. 3), впервые обнаруженных для слюды, а также максимумов поглощения при 3450 и 3560 см^{-1} , наблюдаемых в спектрах кристаллов фторфлогопита, требует дополнительного изучения.

Используя природные флогопиты в качестве эталона и приняв известное из результатов химического анализа содержание в них H_2O^+ за количество гидроксильных групп, мы попытались по интенсивности полосы поглощения 3700 см^{-1} определить концентрацию OH -групп во фторфлогопите. Измерения проводились методом базисной линии. Расчет выполнялся по формуле:

$$C_x = E_x d^* C^* / E^* d_x,$$

где C_x — определяемая концентрация, E_x — оптическая плотность образца фторфлогопита, d_x — толщина исследуемого образца, C^* — концентрация H_2O^+ в природном флогопите, d^* — толщина пластинки природной слюды, E^* — оптическая плотность природного образца. Содержание гидроксильных групп в исследованных образцах фторфлогопита оказалось равным $\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ вес.%. Ошибка в определении концентрации не превышала 10%.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что в структуру искусственной слюды, синтезированной указанным методом при температуре более 1350° , входят OH -группы. На основании этого можно полагать, что не только адсорбированная вода, но и присутствующие во фторфлогопите гидроксильные группы оказывают влияние на его диэлектрические свойства, описанные в работах (^{13, 14}).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 II 1971

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья
г. Александров

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Лейзерзон, Синтетическая слюда, М.—Л., 1962. ² Д. К. Архипенко, А. А. Бобр-Сергеев и др., ДАН, 160, № 2, 429 (1965). ³ Искусственные минералы, Международная выставка «Химия-70», М., 1970, стр. 6. ⁴ J. M. Serratos, W. F. Bradley, J. Phys. Chem., 62, № 10, 1164 (1958). ⁵ У. А. Бассет, В сборн. Вопросы геологии и минералогии слюд, М., 1965, стр. 218. ⁶ И. Н. Аникин, К. Н. Рудич, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. пьезооптич. мин. сырья, 4, в. 2, 111 (1960). ⁷ И. Н. Аникин, Ю. В. Копырин, Е. Е. Кочеткова, В сборн. Силикаты и окислы в химии высоких температур, М., 1963, стр. 208. ⁸ И. Н. Аникин, В сборн. Рост кристаллов, 7, М., 1967, стр. 315. ⁹ J. M. Serratos, W. F. Bradley, Nature, 181, № 4602, 111 (1958). ¹⁰ B. D. Saksena, Trans. Farad. Soc., 57, № 457, 242 (1961). ¹¹ В. Стубичан, Р. Рой, В сборн. Физика минералов, М., 1964, стр. 364. ¹² B. D. Saksena, Trans. Farad. Soc., 60, № 502, 1715 (1964). ¹³ Б. Н. Колодиев, И. Н. Аникин, Неорганические материалы, 5, № 8, 1442 (1969). ¹⁴ Б. Н. Колодиев, И. Н. Аникин, Неорганические материалы, 6, № 2, 402 (1970).