

УДК 519.753.1

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. М. ШЕВЯКОВ, И. Ф. АНДРЕЕВ, Ш. Ю. АЗИМОВ,
Ю. П. ТАРЛАКОВ, Н. Ф. ФЕДОРОВ

И.-К. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ БРИТОЛИТОВ СОСТАВА $\text{Me}_4^{2+}\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$, ГДЕ $\text{Me}^{2+} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 10 XI 1970)

Исследование изоморфных замещений в силикат-апатитах открывает широкие возможности для синтеза новых соединений со структурой типа апатита. В настоящей работе описывается синтезированный нами неодимовый аналог природного минерала бритолита — $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$ и его производные путем замещения Ca^{2+} катионами других щелочноземельных элементов: $\text{Mg}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$, $\text{Sr}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$ и $\text{Ba}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$.

Исходные смеси готовились методом химического соосаждения (кроме барийсодержащего состава) в 25-процентном водном растворе аммиака. Для синтеза были использованы CaCO_3 , SrCO_3 , CaF_2 , SrF_2 марки х.ч., MgSO_4 , BaSO_4 , MgF_2 , BaF_2 марки ч.д.а., Nd_2O_3 99,9% чистоты, SiO_2 в виде кремнеэтилового эфира марки х.ч.

Обжиг производился в специально сконструированной печи (¹). Для предупреждения возможного улетучивания фтора образцы помещались в плотно закрываемый графитовый контейнер. Обжиг осуществлялся ступенчато при 1000, 1200, 1300° с выдержкой по 4 час. в среде аргона с промежуточными растираниями между обжигами. Завершенность синтеза контролировалась с помощью кристаллооптического и рентгенографического анализов. Максимальный выход продукта (95—97%) был достигнут после термообработки образцов, полученных указанным способом при 1300° в течение 8—12 час.

Состав синтезированных образцов контролировался химическим (MeO , Nd_2O_3 и SiO_2) и спектральным (F) анализами по методике, описанной в (²⁻⁴). Результаты анализов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что синтезированные образцы полностью сохраняют стехиометрический состав исходных смесей.

Полученные соединения исследовались и.-к. спектроскопически на приборе ИР-20 в интервале частот 400—1600 см^{-1} (см. рис. 1). Подготовка образцов для снятия спектров проводилась по методике (⁵). Спектры характеризуются широкой интенсивной полосой в интервале 800—1000 см^{-1} для колебания группы (SiO_4) и мультиплетом (3—4 полосы) в области деформационных колебаний. Сравнение спектров $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$ и

Таблица 1

Результаты химического и спектрального анализов синтетических соединений

Состав	Состав исходной смеси, вес. %				Состав продуктов обжига, вес. %			
	MeO	Nd_2O_3	SiO_2	F_2	MeO	Nd_2O_3	SiO_2	F_2
$\text{Mg}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$	9,35	64,98	23,24	2,44	10,10	64,28	22,6	2,38
$\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$	12,86	62,44	22,30	2,35	13,62	61,4	22,0	2,25
$\text{Sr}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$	22,05	55,87	19,96	2,08	22,01	55,8	19,6	2,00
$\text{Ba}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$	29,80	50,36	17,99	1,89	30,10	49,8	17,96	1,69

$\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{O}_2$ показывает идентичность их структур. Принадлежность последних к соединениям с апатитовой структурой была доказана в работе (7). Наблюдается лишь смещение частот в высокочастотную область на $\Delta\nu = 3-5 \text{ см}^{-1}$, что связано с замещением ионов неодима в оксиапатите на сравнительно нетяжелые ионы кальция во фторапатите. При замещении $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$ в спектре поглощения $\text{Mg}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$ наблюдается расщепление полос, отмеченное ранее в магнийсодержащих силикатах (7) и силико-фосфат-апатитах. В интервале $800-1100 \text{ см}^{-1}$ появляются 4 полосы: 860, 890, 940, 990, а при $400-800 \text{ см}^{-1}$ — 6 полос: 405, 425, 476, 510, 530, 560, что определяется значительно меньшими размерами Mg^{2+} . Расщепление может быть вызвано замещением F_2 на O_2 , но число полос оказывается меньше.

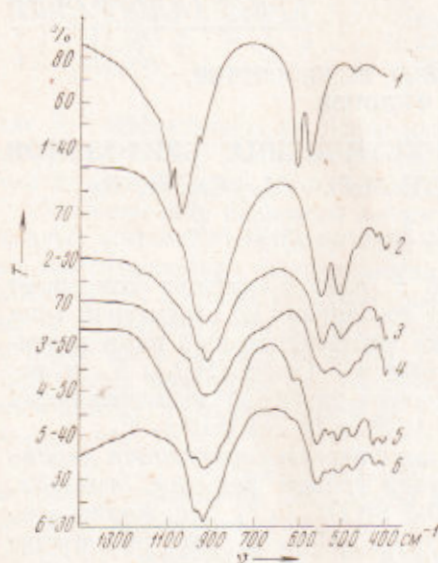


Рис. 1. И.-к. спектры фтор- и оксиапатитов: 1 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$, 2 — $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{O}_2$, 3 — $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$, 4 — $\text{Sr}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$, 5 — $\text{Ba}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$, 6 — $\text{Mg}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$, 7 — $\text{Mg}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$

При замещении Ca^{2+} на Sr^{2+} и Ba^{2+} характеристичность всего спектра не изменяется, наблюдается лишь смещение полос на $\Delta\nu = 5-15 \text{ см}^{-1}$ для Sr^{2+} и на $\Delta\nu = 20-25 \text{ см}^{-1}$ для Ba^{2+} в низкочастотную область (рис. 1). Это указывает на то, что при замещении Ca^{2+} на ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} структура претерпевает внутреннее искажение вследствие значительной разницы в ионных радиусах и атомных весах взаимозамещаемых катионов. Сравнение спектров синтезированных соединений и природного фтор-апатита показывает их идентичность; следовательно, при замещении ионов Ca^{2+} на ионы других щелочноземельных элементов, несмотря на значительную разницу в ионных радиусах и атомных весах взаимозамещаемых элементов, из-за близости их химических свойств апатитовая структура сохраняется.

На основе данных настоящего исследования и (8-10) можно заключить, что путем замещения катионов Ca или Nd в соединениях типа $\text{Me}_2^{2+}\text{Nd}_8 \cdot (\text{SiO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$ на ионы других щелочноземельных и редкоземельных элементов можно получить ряд соединений со структурой апатита, которые будут аналогами природных минералов бритолита и абукумалита.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
16 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Голубцов, В. Д. Халилев и др., Неорганические материалы, 6, № 5, 924 (1970).
- ² А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, 1961.
- ³ Анализы минерального сырья, 1959.
- ⁴ Г. А. Шейнина, Сборн. Матер. VIII Всесоюз. совещ. работников лабораторий геологических организаций, 4, 1961, стр. 99.
- ⁵ Н. А. Торопов, М. В. Коугия, ДАН, 182, № 3, 613 (1968).
- ⁶ А. М. Шевяков, И. Ф. Андреев и др., ДАН, 193, № 1, 87 (1970).
- ⁷ Т. А. Тунник, Диссертация, Л., 1970.
- ⁸ G. Tromel, W. Eitel, Zs. crystallogr., 109, 231 (1957).
- ⁹ А. Е. Соебэйн, Mineral. Mag., 36, № 281, 654 (1968).
- ¹⁰ Ito jūn, Am. Mineral., 53, № 6, 890 (1968).