

А. А. ИСМАТОВ

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СИЛИКАТОВ СОСТАВА $\text{Ca}_{24-x}\text{TR}_x\text{Al}_x\text{Si}_{24-x}\text{O}_{72}$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 IV 1971)

Силикаты щелочноземельных элементов представляют собой в методологическом отношении весьма интересные объекты исследования в связи с наличием в их структурах одновременно тяжелых (щелочноземельные) и легких атомов (кремний), способных к широким гетеровалентным изоморфным замещениям, что позволяет в ряде кремнекислородных соединений реализовать серии постепенно видоизменяющихся структур; как, например, это имеет место в соединениях с геленитоподобной структурой (¹⁻³). Однако возможность осуществления аналогичных гетеровалентных замещений двухвалентного кальция и четырехвалентного кремния на трехвалентные лантаноиды и алюминия для других силикатов, в частности для метасиликата кальция, по литературным данным, до сих пор не проверена. В связи с этим настоящее исследование посвящено синтезу и физико-химическому изучению метасиликата кальция и его производных, получаемых путем замещений типа $\text{Ca}^{2+}\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{TR}^{3+}\text{Al}^{3+}$ и отвечающих общей формуле $\text{Ca}_{24-x}\text{TR}_x\text{Al}_x\text{Si}_{24-x}\text{O}_{72}$ (где TR — La^{3+} и Nd^{3+} ; x меняется от 0 до 24). Подобные силикаты и алюмосиликаты, помимо теоретического, представляют большой интерес для керамической, радиокерамической и электротехнической промышленности, так как если кристаллы первого члена указанного состава (при $x = 0$ CaSiO_3 используются при получении глазурей (⁴), линейных диэлектриков (⁵), стекол и спаллов (⁶), то конечный производный ряда LaAlO_3 (при $x = 24$) используется в электротехнике для создания нового класса электротехнических материалов — сегнетоэлектриков (^{7, 8}).

Таблица 1

Состав синтезированных образцов (по синтезу и анализу)

№ п. п.	Состав	Содержание окислов в исходной смеси, вес. %				Содержание окислов в продуктах спекания, вес. %			
		CaO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	$\text{Ca}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$ псевдоволластонит	48,27	—	—	51,73	46,92	—	—	52,62
2	$\text{Ca}_{22}\text{La}_2\text{Al}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{72}$	41,35	10,92	3,42	44,31	—	—	—	—
3	$\text{Ca}_{20}\text{La}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{72}$	35,28	20,50	6,42	37,80	35,00	20,77	6,48	37,73
4	$\text{Ca}_{18}\text{La}_6\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{72}$	29,91	28,97	9,07	32,05	—	—	—	—
5	$\text{Ca}_{16}\text{La}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{72}$	25,14	36,51	11,42	26,93	25,29	36,06	11,64	27,01
6	$\text{Ca}_{14}\text{La}_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{14}\text{O}_{72}$	20,85	43,27	13,54	22,34	—	—	—	—
7	$\text{Ca}_{12}\text{La}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{72}$	16,99	49,36	15,44	18,21	16,90	50,01	15,05	18,36
8	$\text{Ca}_{10}\text{La}_{14}\text{Al}_{14}\text{Si}_{10}\text{O}_{72}$	13,49	54,88	17,17	14,46	—	—	—	—
9	$\text{Ca}_8\text{La}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{72}$	10,31	59,90	18,74	11,05	10,41	59,89	19,02	10,80
10	$\text{Ca}_6\text{La}_{18}\text{Al}_{18}\text{Si}_6\text{O}_{72}$	7,40	64,49	20,18	7,93	—	—	—	—
11	$\text{Ca}_4\text{La}_{20}\text{Al}_{20}\text{Si}_4\text{O}_{72}$	4,73	68,70	21,50	5,07	5,00	68,55	21,40	5,09
12	$\text{Ca}_2\text{La}_{22}\text{Al}_{22}\text{Si}_2\text{O}_{72}$	2,27	72,58	22,71	2,44	—	—	—	—
13	$\text{La}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{72}$	—	76,19	23,81	—	—	76,00	24,00	—
14	$\text{Ca}_6\text{Nd}_8\text{Al}_8\text{Si}_6\text{O}_{72}$	24,84	37,26	26,62	11,28	25,04	37,51	26,60	10,85

Результаты выборочных химических анализов синтезированных продуктов (табл. 1) показывают, что в них точно сохраняется соотношение компонентов, отвечающее формуле $3[X_8Y_6O_{24}]$ или $3[X_8Y_6O_{24}]$ (где $X = Ca^{2+}, La^{3+}, Nd^{3+}$; $Y = Al^{3+}, Si^{4+}$), т. е. отношение атомов, расположенных в центрах кислородных тетраэдров, к кислороду равно 8:24 или 6:24, что позволяет предполагать псевдовластонитовый, или апатито-

Для подтверждения изложенных предположений синтезированные продукты подвергались кристаллооптическому, рентгенографическому и инфракрасно-спектроскопическому анализам. Рентгенографические низкотемпературные дифрактограммы получены на установке УРС-60 и на фильтрованном Ni-излучении $\text{Cu } K_{\alpha}$. Микроскопическое исследование в иммерсии проводили поляризационным микроскопом МИН-8. Образцы для и.к.-спектров поглощения готовили в виде твердой им-

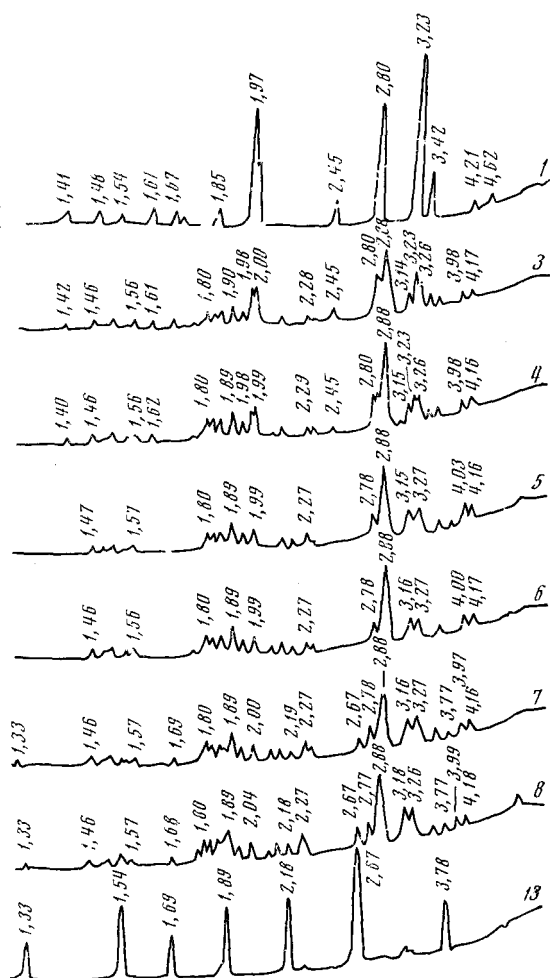


Рис. 4. Рентгенограммы синтезированных образцов. Номера у кривых соответствуют номеру образца в табл. 1. 1 — $\text{Ca}_{24}\text{Si}_{12}\text{O}_{72}$, 2 — $\text{Ca}_{20}\text{La}_4\text{Al}_4 \cdot \text{Si}_{20}\text{O}_{72}$, 3 — $\text{Ca}_{18}\text{La}_6\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{72}$, 4 — $\text{Ca}_{16}\text{La}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{72}$, 5 — $\text{Ca}_{14}\text{La}_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{14}\text{O}_{72}$, 6 — $\text{Ca}_{12}\text{La}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{72}$, 7 — $\text{Ca}_{10}\text{La}_{14}\text{Al}_{14}\text{Si}_{10}\text{O}_{72}$, 8 — $\text{Ca}_8\text{La}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{72}$, 9 — $\text{Ca}_6\text{La}_{18}\text{Al}_{18}\text{Si}_6\text{O}_{72}$.

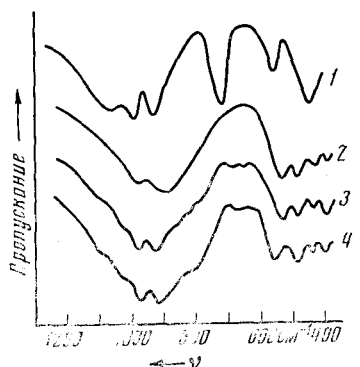


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения кристаллов. 1 — CaSiO_3 ⁽¹⁸⁾, 2 — $\text{La}_{9,34} \cdot (\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ⁽¹⁸⁾, 3 — $\text{Ca}_{16}\text{La}_8 \cdot \text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{72}$, 4 — $\text{Ca}_{16}\text{Nd}_8\text{Al}_8 \cdot \text{Si}_{16}\text{O}_{72}$.

мерсии в бромистом калии и снимали на приборе UR-20. Результаты исследования образцов в иммерсии показывают, что состав $\text{Ca}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$ однофазный, микрокристаллического сложения, состоит из удлиненных призм и полиэдрических зерен со средними размерами $20 \times 30 \mu$. Показатели светопреломления, определенные с точностью $\pm 0,003$ равняются: $N_g = 1,655$ и $N_p = 1,610$. Удельный вес кристаллов $-2,90 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$. Эти данные свидетельствуют об образовании при наших условиях синтеза высокотемпературной α -фазы CaSiO_3 — псевдоволластонита, с параметрами ячейки $a = 6,90$, $b = 11,78$ и $c = 19,65 \text{ \AA}$ при 24 единицах CaSiO_3 в элементарной ячейке ⁽⁹⁾. Однако в образцах производных, наряду с псевдоволластонитом, выделяется новая фаза, кристаллизующаяся в виде игольчатых кристаллов и коротких призм с размерами от 3×3 до $3 \times 10 \mu$. Эта, в иммерсии прозрачная, бесцветная, с низким двупреломлением ($\Delta = 0,005$), фаза в образцах №№ 2—4 сосуществует с псевдоволластонитом, а в образцах №№ 7—12 — с моноалюминатом лантана. Последняя представлена мелкими зернами с $N > 1,850$ и с почти нулевым двупреломлением. Что же касается составов №№ 5—6, то здесь кроме выделяющегося новообразования имеется незначительное количество другой фазы, которую нам определить микроскопически не удалось из-за малого размера и равномерного их распределения по всему объему образцов.

Т а б л и ц а 2

Параметры элементарных ячеек (Å) и плотности образцов (г/см³)

Состав	a	b	c	Источник	Рентгеновск.	Пикнометрич.	Источник
$\text{Ca}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$	6,90	11,78	19,65	⁽⁹⁾	—	2,90	Наши данные
$\text{La}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{72}$	5,37	—	—	⁽¹⁵⁾	—	5,85	То же
$\text{Ca}_{16}\text{La}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{72}$	9,61	—	7,11	Наши данные	3,50	3,50	»
$\text{Ca}_{16}\text{Nd}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{72}$	9,51	—	7,00	То же	3,68	3,66	»
Алюмобритолит	9,45	—	6,91	⁽¹⁴⁾	—	3,95	⁽¹⁴⁾

Результаты микроскопических исследований хорошо подтверждаются данными рентгенографии (рис. 1) и и.-к. спектроскопии (рис. 2). По данным рентгенографического анализа, значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивности рентгеновских пиков отражения $\text{Ca}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$ ($d_\alpha = 3,23, 2,80, 1,97, 3,42, 2,45$ и др.), $\text{La}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{72}$ ($d_\alpha = 2,67, 2,18, 1,54, 1,89, 3,78$ и др.) и новой фазы, например, состава $\text{Ca}_{16}\text{La}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{72}$ ($d_\alpha = 2,88, 2,78, 3,27, 3,15, 1,99, 1,57$ и др.) полностью сходны с соответствующими данными для псевдоволластонита ⁽¹⁰⁾, моноалюмината лантана ⁽¹¹⁾, фторапатита и апатитоподобной $\text{La}_{9,34}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ или $\text{Ca}_6\text{Nd}_4(\text{SiO}_4)_6$ -фазы ⁽¹²⁾. Из этой аналогии для последних вытекает, что они имеют апатитоподобную гексагональную структуру, причем предполагаем, что если «равновеликие» ионы Ca^{2+} , La^{3+} и Nd^{3+} в структуре могут размещаться в Ca-I и Ca-II (местах с девятиерной и семерной координациях), то «мелкие» ионы алюминия — в местах, в согласии с ⁽¹³⁾, менее крупных полиэдрах (на 3-ой оси). Таким образом, эти новообразования представляют собой пример мало известных до настоящего времени островных алюмосодержащих силикатов и подтверждают вероятность вхождения амфотерных ионов алюминия как в позиции крупных катионов, так и анионных групп. С этой позиции также небезынтересно сравнение состава полученной нами апатитоподобной фазы с данными химического анализа природного минерала из пегматитов щелочных гранитов — алюмобритолита. Последние, как и наши искусственные, содержат около 27,5% TR_2O_3 (преимущественно лантановой подгруппы), ~18% CaO , ~15% Al_2O_3 и 22% SiO_2 ⁽¹⁴⁾. Все

эти данные говорят о том, что нами получены искусственные лантан и неодимсодержащие разновидности минерала алюмообриолита.

Результаты измерений плотности и данные рентгенографических определений некоторых наиболее характерных образцов приводятся в табл. 2. Здесь же приведены для сравнения характеристики природного алюмообриолита.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при кристаллизации состава $\text{Ca}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$ образуется кольцевой силикат — псевдоволластонит, но при замещении некоторых количеств кальция и кремния на TR^{3+} и Al^{3+} (особенно после прихода около 2 молей Al вместо Si, расходуемого не для заполнения позиции катиона в анионных группах, как это имеет место в $\alpha\text{-CaSiO}_3$, а катионных, как это имеет место в апатитовых соединениях) создаются условия для перехода структуры в островную. Эти данные, во-первых, подтверждают, что осуществление гетеровалентных изоморфных замещений ионов зависит в первую очередь от класса кремнекислородных неорганических соединений и от типа расположения в них группировок тетраэдров SiO_4 . Но, кроме того, они в какой-то мере объясняют отсутствие или ничтожность в волластонитовых и псевдоволластонитовых породах редкоземельных элементов (отсутствуют вовсе) и алюминия (только до 0,67 вес. %) ⁽¹⁶⁾ и присутствие в природных апатитах TR_2O_3 (до 12%) и Al_2O_3 (до 2 вес. %) и в алюмообриолитах их до 28 и 15 вес. % соответственно ^(17, 14).

Ташкентский политехнический
институт

Поступило
19 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Торопов, Н. В. Марголис, А. А. Исмаев, ДАН, 179, № 3, 610 (1968). ² А. А. Исмаев, ЖСХ, 9, № 6, 1099 (1968). ³ А. А. Исмаев, Узб. хим. журн., № 4, 17 (1970). ⁴ Ю. Г. Штейнберг, Стронциевые глазури, М., 1960. ⁵ Н. П. Богородицкий и др., Радиокерамика, М.—Л., 1963, стр. 6. ⁶ Г. В. Тигонен, Автореф. кандидатской диссертации, Ленингр. технол. инст. им. Ленсовета, Л., 1965. ⁷ W. M. Jackson, Am. Ceram. Soc., 32, № 9, 306 (1953). ⁸ N. N. Paduraw, C. Schusteries, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 33, № 9, 290 (1956). ⁹ J. W. Jeffery, L. Heller, Acta crystallogr., 6, 807 (1953). ¹⁰ Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М., 1961, стр. 434. ¹¹ S. Geller, M. Balla, Acta crystallogr., 9, № 12, 1019 (1956). ¹² М. В. Коугия, Кандидатская диссертация, Ленингр. технол. инст. им. Ленсовета, Л., 1969. ¹³ А. В. Руднева, А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, 146, № 5, 1182 (1962). ¹⁴ М. А. Кудрина, В. С. Кудрин, Г. А. Сидоренко, Новые данные по минералогии месторождений редких элементов. Геология месторождений редких элементов, в. 9, М., 1961. ¹⁵ И. А. Бондарь, Н. В. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 785 (1964). ¹⁶ У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман, Породообразующие материалы, 2, М., 1965, стр. 186. ¹⁷ Е. И. Семенов, Минералогия редких земель, Изд. АН СССР, 1963, стр. 144. ¹⁸ А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», 1968.