

УДК 549.07:549.623.5

ДО ПИТАННЯ ПРО ГЕОМЕТРИЧНУ ВІДПОВІДНІСТЬ ОКТАЕДРИЧНИХ І ТЕТРАЕДРИЧНИХ ШАРІВ У СИНТЕТИЧНИХ СЛЮДАХ

Марійчук Р.Т.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород

Вступ

Починаючи з 20-х років ХХ століття, у Японії [1], США [2] та СРСР [3, 4], значна увага приділялася вивченню синтетичних аналогів мінералів, що відносяться до слюд (англ. *mica*), що представляють собою шаруваті гідроксосилікати з брутто-формулою $AM_3T_4O_{10}X_2$, де А – катіони лужних металів (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , рідше Rb^+ , Sr^{2+} , Cs^+ , NH_4^+ , H_3O^+); М – октаедричні катіони (завзвичай Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} та Fe^{3+} , рідше Li^+ , Ti^{n+} , V^{n+} , Cr^{3+} , Mn^{n+} , Co^{n+} , Ni^{n+} , Cu^{n+} та Zn^{2+}); Т – тетраедричні катіони (завзвичай Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , рідше B^{3+} та Be^{2+}); X – OH^- , F^- , Cl^- та S^{2-} .

Кристалічна структура 2:1-шаруватих слюд представляє собою два тетраедричні силікатні шари $\langle TO_4 \rangle$, що розділені октаедричним шаром $[MO_4X_2]$, а ця негативно заряджена тришарова система розділена шаром катіонів лужних або лужноземельних металів А (Рис. 1).

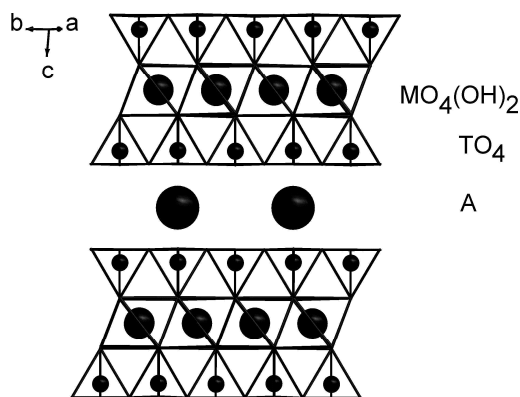


Рис. 1. Схематичне зображення кристалічної структури 2:1-шаруватих слюд.

Практичне застосування природних слюд обмежувалося низькою термічною

стійкістю через наявність гідроксидних груп та чистотою природних мінералів. В Україні, найбільша кількість публікацій припадає на 60-70 роки [5-7]. Найбільш досліджуваним і уживаним представником слюд тоді був флюоро-флогопіт $K(Mg_3)(SiAl_3)O_{10}F_2$, характерною рисою якого було збереження електроізоляційних властивостей навіть при температурах 800-900 °С [4]. Неперервно, у різних країнах робили спроби одержати синтетичні флюорослюди з високим вмістом перехідних металів (Fe, Co, Ni, Cr), намагаючись одержати хімічно стійкі шаруваті функціональні матеріали. Однак, ці спроби були безуспішними до недавнього часу. Аналіз літературних даних показав, що причиною цього були обмежені знання термодинаміки процесів [8]. Перші обнадійливі результати з'явилися в кінці минулого століття, коли було одержано перші флюоро-слуди, високим вмістом Кобальту та Нікелю [9, 10]. Слід сказати, що одержати однофазні зразки, без домішок, на той час так і не вдалося.

Інтерес до синтезу флюоро-слюд з високим вмістом *d*-металів пригнічували також кристалографічні роботи, у яких прийшли до висновку про неможливість одержання таких слюд через занадто великі іонні радіуси катіонів *d*-металів.

Особливості кристалічної структури

Необхідною умовою утворення стабільної структури 2:1-шаруватої слюди є відповідність розмірів октаедричного та тетраедричного шарів у площині *ab* (Рис. 2).

Завзвичай, у природних слюдах розмір октаедричного шару менший за розмір тетраедричного шару. Це компенсується обертанням тетраедрів $\langle SiO_4 \rangle$ навколо осі, що паралельна кристалографічній осі *c*

(Рис. 3) і таким чином тетраедричний шар також зменшується.

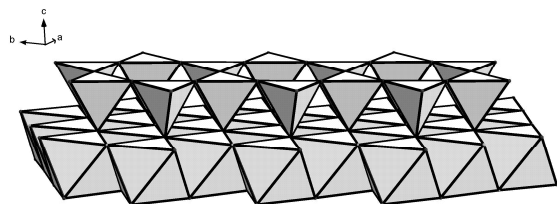


Рис. 2. Розміщення октаедричного і тетраедричного шарів у структурі 2:1-шаруватих слюд.

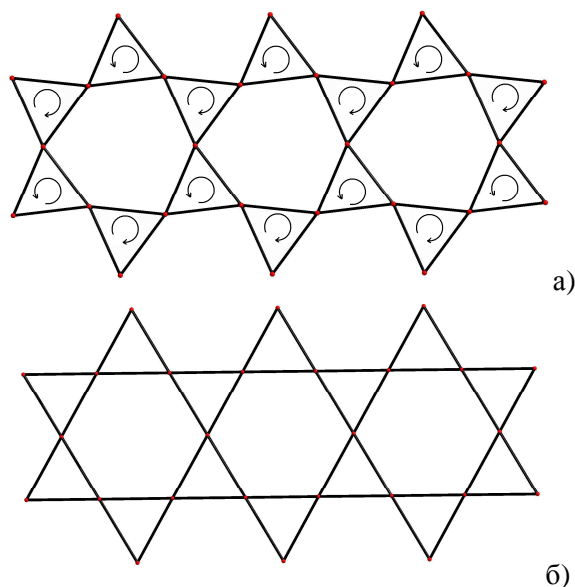


Рис. 3. Обертання тетраедрів у структурі 2:1-шаруватих слюд: а) кут обертання 12°; б) кут обертання 0°.

По мірі внесення більшого за іонним радіусом катіона у центри октаедрів, планарний розмір октаедричного шару збільшується через збільшення довжини зв'язків М-О. Разом з октаедричним, повинні збільшуватися розміри і тетраедричного шару. Це відбувається завдяки обертанню тетраедрів до певної межі, коли кут обертання α стіє рівним 0 (Рис. 3б). Подальше зростання планарного розміру октаедра приведе до руйнування структури.

Розмір октаедричного шару визначається через відстані від центрального атома до вершин октаедра М-О і характеризується величиною кута випрямлення Ψ (Рис. 4).

Геометричні залежності між деформацією октаедрів та тетраедрів у 2:1-

шаруватих силікатах описано у роботі [11, 12].

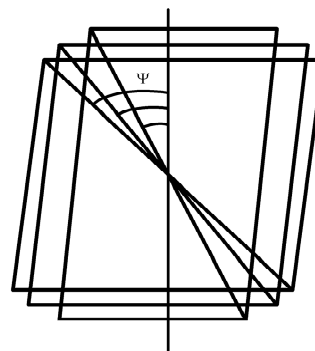


Рис. 4. Зміна кута випрямлення октаедра при збільшенні розміру центрального катіона.

Взаємозв'язок між кутами обертання тетраедрів α та випрямленням октаедрів Ψ описується наступними рівняннями:

$$\cos \alpha = \frac{b}{4\sqrt{2}d_t}, \quad \sin \Psi = \frac{b}{3\sqrt{3}d_o},$$

де b – параметер решітки;

d_o – середня довжина зв'язків М-О у октаедрі;

d_t – середня довжина зв'язків Т-О у тетраедрі.

Результати та обговорення

Межі стабільності структури 2:1-шаруватих силікатів досліджено у роботі [13]. На основі аналізу кристалічних структур кількох сот природних слюд була виявлено, що у всіх них, відношення середніх довжин зв'язків М-О в октаедричному шарі (d_o) до середніх довжин зв'язків Т-О в тетраедричному шарі (d_t) знаходиться у межах від 1.235 до 1.275. Нижня межа $d_o/d_t = 1.235$ відповідає максимальному куту обертання тетраедрів 12°, яке виявлено у природних гідроксо-слюдах (Рис. 3а). Ця межа є умовною, оскільки і для більшого кута обертання тетраедрів немає геометричних обмежень. У деяких синтетичних флюоро-слюд, виявлено кут обертання більше 13°. Верхня межа $d_o/d_t = 1.275$ є абсолютною, оскільки відповідає куту обертання 0°, тобто граничному ідеальному розміщенню тетраедрів (Рис. 3б).

Слід також враховувати, що для одержання флюоро-слюд кристалізацією із розплаву, важливим є те, щоб відношення

розмірів октаедричного та тетраедричного шарів були у межах стійкості не тільки прикімнатній температурі, але і при температурах кристалізації. Ці температури можуть складати 1100-1250 °С. У роботі [14] зроблено спробу проаналізувати вплив тиску і температури на довжини зв'язків *M-O* і *T-O*. Емпіричним шляхом було виявлено, що підвищення температури практично не впливає на довжини зв'язків *T-O* у тетраедричному шарі, але суттєво збільшує довжини зв'язків *M-O*. Лінійний коефіцієнт збільшення розширення зв'язків *M-O* $\tilde{\alpha}$ описується залежністю:

$$\tilde{\alpha} = \frac{1}{d_0} \times \frac{d_{1000} - d_0}{977}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1},$$

де d_0 – середня довжина зв'язків *M-O* при кімнатній температурі;

d_{1000} – середня довжина зв'язків *M-O* при 1000 К.

На основі вище вказаних даних, побудовано температурну залежність d_o/d_t для ряду відомих та гіпотетичних флюоро-слюд. У розрахунках використано іонні радіуси з роботи [15]. Результати розрахунків для кількох випадків приведено на Рис. 5.

Як видно з Рис. 5, для добре відомого флюор-флогопіту $\text{K}(\text{Mg}_3)(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$, відношення d_o/d_t знаходиться у межах стійкості. Відносно великий розмір розмір октаедричного шару ($r^\circ\text{Mg}^{2+} = 0.208$ нм) компенсується присутністю відносно великих катіонів Al^{3+} в тетраедричному шарі ($r^t\text{Si}^{4+} = 0.161$ нм, $r^t\text{Al}^{3+} = 0.174$ нм). Для магнієвого флюор-теноліту $\text{K}(\text{Mg}_2\text{Li})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}\text{F}_2$, узгодження розмірів спостерігається тільки у області низьких температур. Ферум-вмісний теноліт $\text{Cs}(\text{Fe}_2\text{Li})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}\text{F}_2$, взагалі не мав би існувати, оскільки розміри октаедричного шару очікувалися ще більшими ($(r^\circ\text{Mg}^{2+} = 0.208$ нм, $r^\circ\text{Fe}^{2+} = 0.214$ нм, $r^\circ\text{Li}^+ = 0.212$ нм). Згідно цих міркувань, одержання тенолітів з ще більшими катіонами ($r^\circ\text{Mn}^{2+} = 0.219$ нм), є взагалі малоімовірним.

Незважаючи на вищевказані обмежуючі прогнози, автором даної публікації було успішно синтезовано ферум-вмісний теноліт $\text{Cs}(\text{Fe}_2\text{Li})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}\text{F}_2$ [16]. Синтез виконано сплавленням CsF , LiF , Fe_2SiO_4 та SiO_2 при температурі 1200-1250 °С у запаяних молібденових тиглях. Розшифровано кристалічну структуру даної

слюди методом рентгеноструктурного аналізу на монокристалах. Кут обертання тетраедрів складає 0.2° , а середня величина $d_o = 0.2098$ нм. Ці значення довжин зв'язків (Fe/Li)-O видаються неочікуваними, оскільки іонні радіуси окремих катіонів в октаедричному оточенні є більшими $r^\circ\text{Fe}^{2+} = 0.214$ нм, $r^\circ\text{Li}^+ = 0.212$ нм. Дещо неочікуване спостерігається і у тетраедрі. Відомо, що значення кута випрямлення октаедра Ψ для ідеального октаедра складає 54.74° , але найменші відомі $> 58.2^\circ$ [17]. У структурі $\text{Cs}(\text{Fe}_2\text{Li})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}\text{F}_2$ він рівний 57.07° .

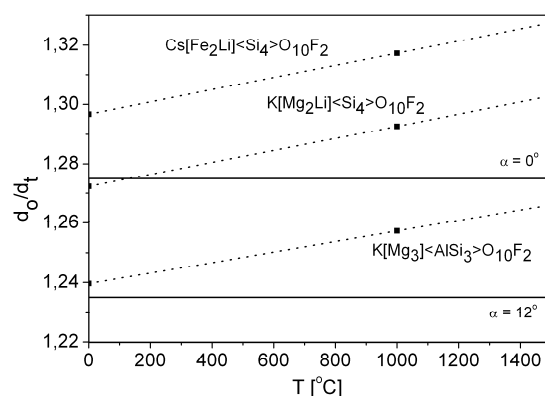


Рис. 5. Прогнозовані температурна залежність відношень відповідності планарних розмірів октаедричного та тетраедричного шарів d_o/d_t для ряду синтетичних слюд.

Таке падіння психологічного бар'єру згодом дозволило синтезувати навіть Манган-вмісний теноліт $\text{Cs}(\text{Mn}_2\text{Li})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}\text{F}_2$ [18]. Тільки відсутність достатньо якісного розв'язку кристалічної структури (для друку у науковому виданні), не дозволяє розглянути способи компенсації у синтетичних флюорослюдах.

Відсутність узгодження між розрахунками і експериментальними даними аж ніяк не свідчить про помилки у розрахунках. Всі вони виконані незалежними експертами на основі статистичної обробки даних кристалічних структур природних гідроксо-слюд, тобто також експериментальних даних. Очевидно, у кристалічній структурі синтетичних флюорослюд існують недосліджені способи компенсації деформацій, що виникають при внесенні відносно великих катіонів у октаедричні шари, які потребують детального

вивчення. Крім того, слід врахувати можливу різницю у кристалізації гідроксо- і флюорослюд, як виявлено фундаментальну різницю між кристалічними структурами природних та синтетичних гідроксо-слюд [19].

Література

1. Noda T. / Synthetic mica research in Japan // *J. Am. Ceram. Soc.* - 1955, V.38, N.4 - P. 147-152.
2. van Valkenburg, R.G. Pike / Synthesis of Mica // *J. Res. Nat. Bureau of Standards.* -1952. - V.48, N.5, - P. 360-369.
3. Синтез минералов / В 2-х томах. Том 2. Ю. М. Путилин, Ю. А. Белякова, В. П. Голенко и др. - М.: Недра, 1987. 256 с.
4. Фторфлогопит и материалы на его основе. М.: Недра, 1984.
5. В.Д. Ткаченко, Є.С. Луговська, І. М. Годована, М.А. Пархоменко / Синтез та вивчення властивостей германієвого фтортеніоліту // *Доп. АН Укр. РСР.* 1970. - Т.12. - С.905-908.
6. В.Д. Ткаченко, Є.С. Луговская / Изоморфні заміщення в тетраєдричній сітці барієвого флогопіту // *Доп. АН УРСР.* 1970. - Т.12. - С.111-113.
7. С.Г. Тресвятский, И.Г. Донец, Є.С. Луговская и др. / Синтез и некоторые кристаллохимические свойства слоистых силикатов не содержащих алюминий // *Неорг. матер.* - 1977. Т.13, N.7. - С. 1038-1041.
8. Р.Т. Марійчук / Особливості одержання сполук перехідних металів // *Науковий вісник Ужгородського університету, Серія Хімія.* - 2008. - № 21. - С. 22-25.
9. Y. Ihara, K. Kitajima. / Synthesis and properties of Co^{2+} -substituted tetrasilicic fluorine micas // *J. Ceram. Soc. Japan.* - 1997. - V.105, N10. - P. 881-885.
10. K. Kitajima, Y. Ihara, N. Takusagawa. / Synthesis and properties of Ni^{2+} -Substituted tetrasilicic fluorine micas // *J. Ceram. Soc. Japan* 1995. - V.103, N.10. - P.1057-1062.
11. G. Donnay, J.D.H. Donnay, H. Takeda. / Trioctahedral one-layer micas. II. Prediction of the structure from composition and cell dimensions // *Acta Cryst.* - 1964. V.17. - P.1374-1381.
12. Z. Weiss / Geometry of the octahedral coordination in micas - A review of refined structures // *Am. Mineral.* - 1985. V.70, N.7-8. - P.747-757.
13. R.M. Hazen, D.R. Wones. / Predicted and Observed Compositional Limits of Trioctahedral Micas // *Am. Mineral.* - 1978. - V.63, N9-10. - P.885-892.
14. R.M. Hazen, C.T. Prewitt / Effect of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals. // *Am. Mineral.* - 1977. - V.62, N3-4. - P.309-315.
15. Shannon R.D. / Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst. A.* - 1976. - V.32. - P.751-767.
16. R. Mariychuk, A. Baumgartner, F. E. Wagner et al. / Synthesis, structure, and electric conductivity of ferrous tainiolite and its oxidative conversion into coarse-grained swellable smectite / *Chemistry of Materials*, 2007. - V. 19, 11, P.5377-5387.
17. P.H.J. Mercier / Upper limit of the tetrahedral rotation angle and factors affecting octahedral flattening in synthetic and natural 1M polytype C2/m space group micas // *Am. Mineral.* - 2006. - V.91, N.5-6. - P.831-849.
18. A.Baumgartner, C.Butterhof, S.Koch et al. / Melt synthesis and characterization of synthetic Mn-rich tainiolite // *Clays and Clay Minerals.* 2009. - V.57, N2. - P.271-277.
19. P.H.J. Mercier / Fundamental difference between synthetic powder and natural or synthetic single-crystal 1M micas: Geometric homo-octahedral vs. geometric meso-octahedral sheets // *Am. Mineral.* - 2005. V.90, N.2-3. - P.399-410.

TO THE QUESTION ABOUT FITTING OF OCTAHEDRAL AND TETRAHEDRAL LAYERS IN SYNTHETIC MICAS

Mariychuk R.

The crystal structures of synthetic micas are discussed in comparison with natural micas. Peculiarities of distortions have been analyzed in context of novel experimental data. The contradiction between Shannon ionic radii and observed cation-anion distances was found for synthetic fluoromicas with high content of transition metals.