

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Курсовая работа

**Синтез и рентгенографические исследования фаз,
полученных в боросиликатных системах с висмутом и
свинцом.**

выполнила студентка 314 группы

Ефимова К.О.

Научные руководители
доцент, доктор химических наук,
профессор
Е.Л. Белоконева,
ведущий научный сотрудник,
доктор геолого-минералогических наук
О.В. Димитрова
Рецензент
кандидат геол-мин. наук
старший научный сотрудник
Н.А.Ямнова

Москва 2009

Оглавление:

Введение.	Стр. 3
Краткие сведения о минералогии соединений бора и кремния, а также свойствах оксидных соединений свинца и висмута.	Стр. 4
Гидротермальный метод синтеза кристаллов.	Стр. 6
Рентгенофазовый анализ минералов.	Стр. 13
Диагностика полученных образцов.	Стр. 14
Описание и структуры наиболее интересных фаз.	Стр. 16
Выводы.	Стр. 20
Список использованной литературы.	Стр. 21
Приложение	Стр.22

Введение.

Данная курсовая работа посвящена получению и изучению с помощью рентгенографических исследований фаз, полученных методом гидротермального синтеза в боросиликатных системах.

Гидротермальный метод синтеза минералов позволяет решать две основные задачи: воспроизведение в лабораторных условиях процессов минералообразования, близких к природным, что дает возможность выявлять закономерности образования минералов, а также получение синтетических аналогов минералов и новых, не известных в природе соединений для их изучения и дальнейшего практического использования.

С помощью гидротермального метода были получены синтетические аналоги многих природных боратов и смоделированы условия их образования. Также были получены и широко изучались новые, не известные ранее соединения бора с актуальными на сегодня свойствами, такими, например, как оптическая нелинейность, что дает перспективы для их дальнейшего изучения и создания новых фаз. Боратные системы с участием свинца длительно и широко изучались на кафедре. Были получены кристаллы, представляющее собой одну из синтетических разновидностей минерала хильгардита, $Pb_2[B_5O_9]Bt$, обладающие второй среди боратов величиной генерации оптической гармоника, по сравнению с первым - кристаллами $Vi[B_3O_6]$. Нами было решено расширить боратную систему введением дополнительного компонента - кремнезема, для получения новых фаз и определения закономерностей их появления в зависимости от изменений химического состава системы.

В систему вводились кислородные соединения свинца и висмута, что обусловлено наличием перспективных для технического использования свойств (нелинейно-оптических, пироэлектрических, сегнетоэлектрических) у ранее полученных соединений с ними [6]. Гидротермальный синтез проводился в системах с бором и кремнием в присутствии растворителей, необходимых для перевода исходных компонентов системы в растворимое состояние для осуществления гидротермального синтеза. Это позволило ожидать получения боратов, боросиликатов, или силикатов свинца и висмута и выявления закономерностей их появления в зависимости от состава системы, а также минерализаторов, в качестве которых использовались галогениды, карбонаты и йодаты.

Цель работы состояла в освоении метода гидротермального синтеза, проведении ряда экспериментов, получении и дальнейшем изучении кристаллов, а также освоении метода порошковой рентгеновской диагностики для выявления известных и новых фаз с использованием баз данных. Важной задачей было установление закономерностей появления новых и уже известных соединений в зависимости от изменения состава системы.

Краткие сведения о минералогии соединений бора и кремния, а также свойствах оксидных соединений свинца и висмута.

Бор при достаточно низкой концентрации в земной коре (доли процента) образует большое число соединений, широко распространенных в природе. Известно более двухсот видов только природных боратов и большое количество синтетических. Несмотря на то, что бор относится к III группе периодической системы Д.И. Менделеева, он по своим химическим свойствам имеет значительное сходство с кремнием (IV группа), большее, чем с элементами своей группы (Al, Ga и др.), что обусловлено сравнительно малым размером атома и высоким потенциалом ионизации. В соединениях с кислородом бор проявляет ярко выраженные кислотные свойства и образует соответственно кислые соли. При гибридизации атом бор становится трехвалентным, что дает возможность образовывать полианионные радикалы, такие как BO_3^{3-} BO_4^{5-} в виде соответственно плоских треугольников (O-B-O = 120) или тетраэдров. Далее полиэдры конденсируются, образуя сложные анионы, связанные через атомы кислорода.

Образующими катионами служат в основном атомы с крупными радиусами, такие как Sr, Mg, Na, Ca и K, а дополнительными анионами - группы $(\text{OH})^-$, Cl^- , F^- . Многие бораты содержат молекулы H_2O . Бораты чаще всего кристаллизуются в моноклинной и ромбической сингониях. В основе классификации боратов лежит два основных признака:

- строение борокислородной группировки
- способ сочетания этих структурных единиц

Таким образом среди боратов выделяются моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и полибораты в зависимости от количества атомов бора в группировке бор-кислород. Также выделяются островные, цепочечные, листовые и каркасные бораты.

Так как борные соединения обладают высокой летучестью, бор встречается во всех газовых и жидких фазах земной коры и его соединения образуются на всех этапах геологических процессов. По условиям образования бораты можно разделить на две основные группы: высокотемпературные, формирующиеся при повышенных давлениях (например, скарновые ассоциации, пегматиты) и низкотемпературные (эвапориты, образующиеся при упаривании в условиях аридного климата термальных вод вулканического происхождения [5])

Боросиликаты, в отличие от собственно боратов, содержат как B-O группы, так и Si-O. Большинство боросиликатов относят к основным солям. Вместо группы OH^- часто присутствуют анионы F^- или Cl^- . Средних солей намного меньше, к ним можно отнести, например, достаточно широко распространенный данбурит. Боросиликаты образуются при

условиях, сходных с условиями образования боратов, но при высокой активности кремнезема. По сравнению с боратами, в боросиликатах возрастает роль Al. В основе кристаллических структур лежат единые кремне-бор-кислородные мотивы (бор замещает кремний, что ведет к изменению структуры из-за разности валентностей), приспособляющиеся к мотивам из катионных полиэдров [5]. Среди них часто встречаются структурные аналоги силикатов. Такие как ридмерджерит (структурный аналог альбита). Самыми известными представителями боросиликатов являются датолит и данбурит. Последние используются в основном в качестве сырья для получения бора и его соединений. Бораты и боросиликаты свинца и висмута в природе очень редки.

Силикаты – являются одним из самых широких по числу представителей классов минералов и составляют ~90% массы земной коры. Главным структурным элементом для них является кремне-кислородный радикал $[\text{SiO}_4]^{4-}$. В зависимости от количества атомов кремния в кремне-кислородной группе силикаты делятся на орто-, диорто- и тд. По структурным мотивам можно выделить островные, цепочечные, ленточные, листовые и каркасные силикаты. В отличие от бора кремний обладает крайне низкой растворимостью в водной среде, которая возрастает при повышении температуры и давления, а также в присутствии щелочных оксидов и карбонатов. Силикаты имеют в основном магматогенное происхождение, в гидротермальных ассоциациях обычно образуются за счет ранее существовавших минералов. В природе известны немногочисленные минералы свинца это барисилит $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, аламозит PbSiO_3 и ряд минералов, содержащих свинец из группы меланотекита и барисилита [3]. Из минералов висмута известны эвлитин $\text{Bi}_4[\text{SiO}_4]_3$ и содержащих атомы железа бисмутоферрит $\text{BiFe}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$. Все перечисленные минералы относятся к Zn-Cu-Pb(U) ассоциации силикатов с изолированными тетраэдрическими группировками (или островных силикатов). Происхождение силикатов свинца и висмута в основном контактово-метасоматическое, иногда гидротермальное [3]. Эвлитин, например, встречается в альбитизированных пегматитах. То есть данные минералы чаще образуются при высоких температурах.

В силу специфического электронного строения свинец и висмут обладают высокой электронной поляризуемостью ионов. Это связано с тем, что свинец и висмут имеют соответственно 4 и 5 электронов на внешней орбитали, и при ионизации (валентность для Pb – 2, а для Bi — 3) там возникает неподеленная электронная пара, благодаря чему легко образуются соединения (например, оксидные) с полярными свойствами. У полярных соединений возникают нелинейно-оптические, пироэлектрические и другие свойства, что широко применяется в технике. Таким образом, несмотря на малую распространенность в природных условиях, кислородные соединения свинца и висмута представляют крайне

интересный объект для исследования и поиска новых синтетических фаз.

Гидротермальный метод синтеза кристаллов.

Гидротермальный метод синтеза кристаллов основан на воспроизведении в лабораторных условиях природных процессов. В природных условиях гидротермальный процесс образования минералов характеризуется обязательным наличием воды, насыщенной летучими и подвижными компонентами, и повышенными температурой и давлением, в отличие от осадочного минералообразования. В лабораториях синтез осуществляется в водных растворах с участием минерализаторов при температуре выше ста градусов и повышенном давлении. В результате изменяя состав шихты и ТР параметры можно исследовать и моделировать природные процессы минералообразования.

Конечно, природные процессы сложнее моделируемых в лабораториях, и обладают намного более узкими условиями минералообразования. В результате синтетические аналоги природных минералов, во-первых, имеют более упрощенный состав, тогда как природные соединения значительно сложнее из-за изоморфного замещения, а во-вторых, могут получаться в более широком диапазоне физико-химических параметров, что обусловлено возможностями используемой аппаратуры [7]. Но все же использование гидротермального метода синтеза позволяет довольно строго судить об обстановке минералообразования и необходимых физико-химических параметрах для получения тех или иных фаз в эксперименте. Также появляется возможность, моделируя некоторые из природных процессов следить за образованием новых фаз и фазовыми переходами в зависимости от изменения концентрации вещества или изменения РТ — параметров, а изменяя параметры системы, можно получить помимо синтетических аналогов природных минералов, новые, не известные в природе соединения.

Кристаллизация минералов в гидротермальных условиях имеет свои особенности, одна из которых заключается в том, что рост кристаллов происходит за счет ранее растворенных компонентов и благодаря химическим реакциям из них образуются новые вещества. Возможность образования тех или иных кристаллов напрямую зависит от растворимости исходных веществ, которую можно повысить, вводя в систему минерализаторы — вещества которые повышают растворимость исходных компонентов в воде и определяют РН раствора, а также изменяя ТР-параметры. Свойства воды во многом определяют процесс гидротермального образования минералов. Дело в том, что с ростом температуры и давления вода и водные растворы приобретают все большую способность к растворению нерастворимых в стандартных условиях веществ (как, например, кремнезем). Растворенные в воде вещества не только являются минерализаторами, но также обладают

способностью повышать критическую температуру воды, что расширяет возможности кристаллизации в гидротермальных условиях, когда растворы не переходят критическое значение, образуя флюиды.

Для синтеза в гидротермальных условиях необходима аппаратура, позволяющая создавать высокие температуры и давления, а также выдерживать их в течение длительного времени в условиях лаборатории. Для этого используется печь сопротивления, которая представляет собой огнеупорную трубу с намотанным на нее нихромовым ленточным нагревателем, который отделяется от корпуса печи слоем асбеста. Это позволяет поддерживать высокие температуры только внутри печи. Нагрев регулируется с помощью хром-алюмелевой термопары с холодным и горячим спаями, которая выводится на потенциометр, позволяя задавать нужные температуры. Эта печь рассчитана на температуры до 700. Для создания высокого давления используются автоклавы, которые представляют собой толстостенные стальные цилиндры с внешней упорной гайкой. Первоначальное уплотнение в цилиндре создается за счет раздавливания гайкой медного кольца и в дальнейшем благодаря росту внутреннего давления затвор самоуплотняется.

Поскольку синтез часто проводится в агрессивных средах, для защиты корпуса автоклавов применяется специальные защитные вкладыши (футеровки). В нашем диапазоне температур (до 300⁰С) используется фторопласт.

Схема строения автоклава со сменной футеровкой показана на рисунке №1.

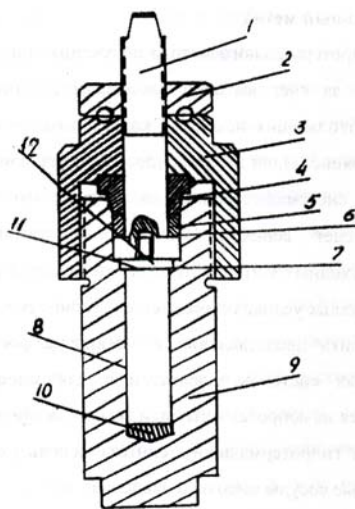


Рис.№1 Схема строения автоклава со сменной футеровкой.

1 – обтюратор; 2 – гайка нажимная; 3 – упорная гайка; 4, 5 – упорные кольца;
6 – медная прокладка; 7 – пробка; 8 – вкладыш (футеровка); 9 – корпус
автоклава; 10 – подставка; 11 – крышка вкладыша; 12 – винт.

Для достижения необходимого давления необходимо точно рассчитать объем раствора, заливаемого в автоклав, для чего используются таблицы Кеннеди со значениями коэффициентов заполнения автоклава (F) при заданной температуре. Объем рассчитывается по следующей формуле:

$V_p = F(V_a - V_m)$, где V_p — объем раствора, V_a — объем вкладыша автоклава, а V_m — общий объем используемой шихты.

При несоблюдении данных условий давление может превысить максимально допустимое, а автоклав взорваться.

Заполненные и герметично закрытые автоклавы помещаются в печь, где постепенно нагреваются до заданной температуры и выдерживаются в течение 2-3 недель. После прекращения нагрева, автоклавы сначала сутки охлаждаются до комнатной температуры и только потом вынимаются и открываются.

В ходе курсовой работы опыты проводились в системах $PbO (Bi_2O_3) - B_2O_3 - SiO_2 - MCO_3 - MZ - H_2O$, где: M - Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , а Z - F^- , Cl^- , Br^- , IO_3^- при соотношении компонентов $PbO (Bi_2O_3) : B_2O_3 : SiO_2 = 1:1:1$. Подобранные согласно выбранным соотношениям компоненты взвешивались, после чего тщательно перемешивались и закладывались вместе с растворителем (водой) в автоклав.

В качестве минерализаторов использовались галогениды и йодаты щелочных металлов вместе с карбонатами. Вещества брались в различных концентрациях для изучения зависимости появления фаз от состава системы.

Температурный режим был выбран в диапазоне от 270 до 280 градусов Цельсия. Объем растворителя был рассчитан по таблицам Кеннеди в зависимости от величины автоклава. Использовались два типа автоклавов объемом 30мл и объемом 4 мл.

В результате заливался объем раствора, рассчитанный на получение давления в 70-90 атмосфер.

После выдержки автоклавов в печи и их последующего охлаждения, их содержимое вынималось и тщательно промывалось горячей водой. Затем проводился первичный отбор полученных образцов под бинокуляром для их дальнейшего описания и выделения фаз.

Рентгенофазовый анализ минералов.

По типу объектов, используемых в эксперименте, рентгенографические методы сбора дифракционных данных разделяют на порошковые и монокристалльные. Монокристалльные методы дают более полную структурную характеристику, в то время как порошковые более удобны при отсутствии в образце крупных монокристаллов. Они позволяют идентифицировать фазу, уловить примеси, рассчитать параметры элементарной ячейки с высокой точностью. Соотношение изменений параметров элементарной ячейки с изменениями состава системы, температуры и давления, позволяет выделять фазовые переходы и определять их границы.

Наиболее распространенными методами получения порошковых дифракционных картин служат: рентгеновская съемка в камере Дебая – Шеррера – Хала (дифракционная картина от тонкодисперсного поликристаллического образца регистрируется на фотопленке), рентгеновская съемка в камере Гинье, при которой используется монохроматор, и съемка на порошковых дифрактометрах. Съемка на дифрактометрах принципиально отличаются от первых двух методов фиксацией дифрагированных лучей не на фотопленке, а счетчиками, с которыми связано электронно-регистрирующее устройство. Полная или частичная дифрактограмма получается путем сканирования образца по углу θ между плоскостью образца и первичным пучком, при этом для регистрации интенсивности дифрагированного луча счетчик поворачивается на угол 2θ по отношению к первичному пучку. На рисунке №2 показана схема порошкового рентгеновского дифрактометра.

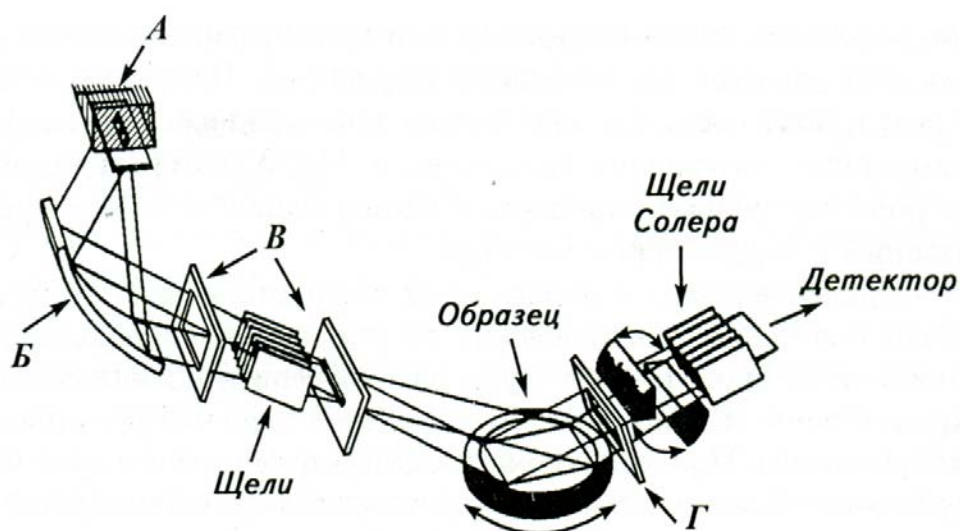


Рис. №2. Оптическая схема порошкового рентгеновского дифрактометра:

А – рентгеновская трубка; Б – монохроматор; В – ограничивающие щели; Г – приемная щель

Современные дифрактометры позволяют получать рентгенограммы в интервале углов 2θ от 6 до $140-160^\circ$ при минимальном шаге от $0,05^\circ$. Расчет межплоскостных расстояний и оценка интенсивностей рефлексов, отраженных от различных атомных плоскостей в образце производится на основе сканирования дифрагированных лучей при изменении угла θ . Средняя чувствительность данного метода к определению фазы в образце составляет несколько процентов. [2]

Диагностика полученных образцов.

Диагностика полученных образцов велась с помощью порошкового метода рентгенографического анализа, который, хотя и дает менее полную информацию, чем монокристалльный анализ, но позволяет определять минеральные фазы в порошке, не требуя наличия крупных монокристаллов хорошего качества. Это является для нас важным условием, поскольку рост крупных монокристаллов требует намного более длительного времени.

Для последующего рентгенофазового анализа под бинокулярным микроскопом производился отбор полученных в результате синтеза образцов. На основании внешних и морфологических признаков были выделены образовавшиеся фазы (в некоторых опытах помимо шихты была выделена только одна фаза, а некоторых две или три) и отобраны кристаллы для дальнейшей диагностики.

Процентное содержание, состав минерализаторов, описание и результаты отборки полученных фаз показаны в таблице №1.

Таблица №1. Состав минерализаторов и результаты диагностики.

№	Фаза	Соединение (формула, название, параметры)	Концентрации M ₂ CO ₃ и MZ	№ опыта	Диагностика	Описание образца	Q (сигнал)
1	I	PbCl ₂ - котунит (cottunite) a=7.619, b=4.534, c=9.045 <i>Pnma</i>	Cs ₂ CO ₃ – 10% CsCl - 20%	5639	d/n	1)длинные призма-тические, б/цв., мутные и прозрачные кристаллы, их много и шихта с тонкозернистыми прозрачными кристаллами	
2	II	PbI ₂ , a=b=4.557, c ₁ =13.96, c ₂ =27.92, <i>P6₃mc</i> , политипия	Rb ₂ CO ₃ - 10% RbI - 20%	5640	Pb,I – определялся состав, отобран моно- кристалл и определены парампетры	1)Основная масса мелкая мутная, бледная, бесцветная 2)Есть ярко-желтые кристаллы, пластинчатые, гексагональные	
3	III	Bi ₂ O ₃ a=10.25, <i>I23</i> силленит, имеется Bi ₂₄ Si ₂ O ₄₀ a=10.113 (sillenite)	K ₂ CO ₃ – 10% KCl - 20%	5651	Отобран монокристалл Bi - определялся состав	Тетраэдры с выпуклыми гранями, бледно-желтые,прозрачные, мало	
4	IV	Эвлитин Bi ₄ Si ₃ O ₁₂ a=10.300 , <i>I-43d</i> , (eulytine) родственный силлениту	Na ₂ CO ₃ – 10% NaCl - 10%	5704	d/n	Белая масса(сростки мелких кристаллов) со сферолитами (блестящие, желтоватые)	10
5			NaBr - 10% Na ₂ CO ₃ - 10%	5711	d/n	Белые сростки, сферолиты, корки с перламутр блеском есть желтоватые	
6			LiIO ₃ – 10% Na ₂ CO ₃ - 10%	5712	d/n	1)Сферулы, светло-желтые, почти не видны отдельные кристаллы, в основной массе желтовато-белого цвета 2) Б/цв. прозрачные кристаллы, щетки на основной массе	
7	V	PbSiO ₃ аламозит a=11.230,	K ₂ CO ₃ - 10% KCl – 10%	5661	d/n, отобран монокристалл и определены	Мелкие прозрачные кристаллы в сростках и одиночные, бесцветные.	Оч.сл

8		b=7.08, c=12.26, $\beta=113.25$ <i>P12₁n 1</i>	NaF – 10% K ₂ CO ₃ – 10%	5666	параметры d/n	Мелкие прозрачные, образуют сростки-сферолиты, изометричные	
9			K ₂ CO ₃ – 10% KCl - 10%	5694	d/n Pb,Si - определялся состав	Мелкие прозрачные, бесцветные кристаллы, образуют сростки	
10	VI	K ₂ Pb ₂ Si ₂ O ₇ a=5.68 c=7.622, <i>P-3</i>	K ₂ CO ₃ – 10% KCl - 15%	5686	d/n	Очень мелкие кристаллы с перламутровым отливом, бесцв., мутные, есть очень мелкие прозрачные	
11	VII	K(BSi ₂)O ₆ боролейцит a=12.618 <i>I-43d</i>	K ₂ CO ₃ – 10% KCl – 20%;	5651	d/n	«Виноград»-мелкие прозрачные кристаллы, бесцветные, сростки и корки, огранка кубическая на фото	
12			NaCl – 15% K ₂ CO ₃ - 10%;	5664	K, Si- определялся состав, ообран монокристал и		
13			NaF – 10% K ₂ CO ₃ - 10%	5666	определены параметры		
14	VIII	Нонаборат Pb ₃ (OH)[B ₉ O ₁₆]. [B(OH) ₃], a=10.07. c=8.53, <i>P31c</i>	KBr – 20% K ₂ CO ₃ - 10%	5707	d/n	Игольчатые прозрачные. бесцв, блестящие кристаллы	
15	IX	NaPb ₂ (CO ₃) ₂ (OH) a=5.268. c=13.48, <i>P31c</i>	LiIO ₃ - 10% Li ₂ CO ₃ – 10% Na ₂ CO ₃ - 10%	5705	d/n	Серовато-зеленоватые кристаллы в сростках и щетках, изометричные с жирноватым блеском	
16	X	Новая фаза?	Na ₂ CO ₃ - 10% NaBr – 15%	5702	d/n отобран монокристалл для определения параметров	Щетки изометричных кристаллов с перламутр. Блеском, есть крупнее с огранкой	
17			NaCl - 15% Na ₂ CO ₃ - 10%	5701	d/n		

18	XI	Новая фаза?	Na ₂ CO ₃ - 10% NaCl - 15%	5701	d/n	Листоватые и чешуйчатые кристаллы (перья) белые с перл. блеском, нет возможности отобрать монокристалл и определить что за фаза	
19	XII	Новая фаза?	K ₂ CO ₃ – 10% KCl – 15%	5673	d/n	Мелкие прозрачные, б/цв, очень тонкие игольчатые кристаллы, образуют волокнистые сростки («волосы»)	
20			K ₂ CO ₃ – 10% Kcl - 15%	5676	d/n	Мелкие прозрачные, б/цв, игольчатые кристаллы, образуют сростки, сферолиты	

Дифрактограммы наших образцов были получены на имеющемся в лаборатории кафедры кристаллографии и кристаллохимии дифрактометре ДРОН УМ 1 с использованием излучения Co K α при напряжении 40кВ и 20 мА.

Образцы к съемке подготавливались следующим образом. Отобранные для анализа кристаллы выделенной фазы растирались в ступке в порошок, а затем растворенные в ацетоне наносились на покровное стекло, прикрепленное к кювете. Кювета с закрепленным образцом помещалась на вращающуюся подставку дифрактометра. Съемка велась со скоростью 2 градуса в минуту с интервалом углов 2 θ от 6 до 50 градусов в непрерывном автоматическом режиме с помощью программы drop.exe. При этом ход измерений спектра выводился на экран, что позволяло контролировать качество съемки и работу прибора.

Далее получившиеся спектры сохранялись в формате .rsx для дальнейшей печати и переводились в расширение .mid, необходимое для обработки в программе spectr.exe (распечатанные спектры представителей выделенных фаз находятся в приложении). В результате обработки дифрактограмм в программе spectr.exe были рассчитаны межплоскостные расстояния, углы 2 θ и оценены интегральные значения интенсивностей получившихся рентгеновских пиков, которые потом сохранялись в формате .lst и

использовались для идентификации образцов.

Были проанализированы 16 спектров, из которых были выявлены некоторые известные фазы на основе визуального сходства спектров с фазами описанными ранее в близких по составу системах, а также отобраны спектры для дальнейшего идентифицирования в базе данных. Полученные с помощью программы spectr.exe в файлах .lst значения межплоскостных расстояний (d) и интенсивностей пиков сопоставлялись со справочными значениями в базе данных PDF и проводилась их идентификация, для чего из предложенных базой данных соединений, похожих на определяемое, выбирались в первую очередь те, химическая формула которых отвечала нашей системе, а затем остальные. В результате сравнивались спектры предложенных соединений и определяемого и выбирались либо совпадающие, либо как можно более близкие по структуре и следовательно с похожим спектром. Также для некоторых фаз (II, III, V, VII) были отобраны монокристаллы для определения параметров.

В результате из 20 полученных экспериментально образцов было выделено 12 фаз, из которых 9 идентифицированы и являются синтетическими аналогами уже известных минералов, а к 3-м не были найдены аналоги в базе данных PDF, что свидетельствует о том, что возможно данные фазы являются новыми.

В результате в двух опытах (5639, 5640) были получены два галогенида свинца: котунит - $PbCl_2$, и один из политипов PbI_2 ,

В ряде опытов (5651, 5704 5711 5712) были получены соединения висмута - эвлитин $Bi_4Si_3O_{12}$ силикат висмута, и Bi_2O_3 с кубической решеткой - собственно силленит, для которого известны соединения с примесью кремния $Bi_{24}Si_2O_{40}$, имеющие техническое приложение как материал.

В ряде опытов (5661, 5666 и 5694) было получено два различных силиката свинца: алмазит - $PbSiO_3$ и в опыте 5686 силикат $K_2Pb_2Si_2O_7$, структура которого была описана в книге И. Нарай-Сабо.

Еще были выделены следующие фазы: в опытах 5651, 5664 и 5666 - боролейцит $K(BSi_2)O_6$ - боросиликат калия, а в опытах 5707 и 5705 нонаборат свинца $Pb_3(OH)[B_9O_{16}] \cdot [B(OH)_3]$, и карбонат свинца $NaPb_2(CO_3)_2(OH)$ соответственно.

Также были выделены три неизвестные фазы:

фаза X была выделена в опытах 5701 и 5702 (благодаря внешним признакам кристаллов и визуальному сходству спектров). Была проведена рентгенофазовая диагностика, но аналогов в базе данных PDF найдено не было. В результате был отобран монокристалл для дальнейшей диагностики и определения параметров ячейки.

Фаза XI была выделена в опыте 5701. Была проведена съемка на дифрактометре, но, к

сожалению, был получен спектр низкого качества, что сделало невозможным идентификацию фазы. Отбор монокристалла для определения параметров также не представляется возможным.

Фаза XII была получена в опытах 5673 и 5676 (выделена в одну благодаря внешнему сходству кристаллов и визуальному сходству спектров). Аналогов в базе данных PDF не было найдено.

Таким образом, были получены две предположительно новые фазы, которые представляют интерес для дальнейшей работы.

Описание и структуры наиболее интересных фаз.

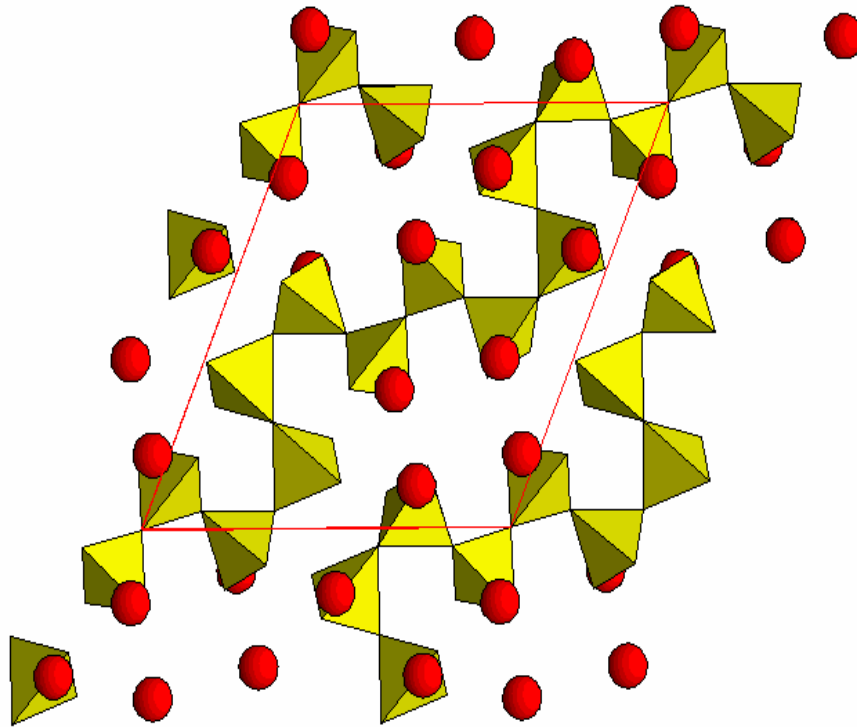
Рассмотрим подробнее наиболее интересные фазы, полученные в результате проведенных нами опытов. К ним относятся — силикат свинца - аламозит (PbSiO_3), силикат висмута — эвлитин ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и силленит (Bi_2O_3) и боросиликат калия – боролейцит ($\text{K}(\text{BSi}_2)\text{O}_6$).

Структуры были построены в программе ATOMS по данным, взятым из базы ICSD [4].

Аламозит

На рисунке №3 показана структура аламозита в проекции: *ac*. Кремнекислородный радикал в структуре представляет собой сложную изогнутую цепочку, в витках которой имеются полости в которых находятся атомы свинца. Цепочки вытянуты параллельно $[10-1]$ и (010) , что объясняет совершенную спайность и игольчатую морфологию кристаллов. Но несмотря на формально цепочечный характер, структура несет в себе черты каркасного строения. Аламозит (PbSiO_3) относится к группе меланотекита — барисилита и является одним из немногих представителей силикатов свинца.

Параметры решетки и координаты для построения получены: Bouchen M.L. Peacor D.R., Zeitschrift fuer Kristallographia, Bd 126, 1968, s: 98-111 [4]



Рис№3 Структура аламомита в проекции *ac*.
Тетраэдрами показаны SiO₄ группы, а шарами – атомы Pb.

Эвлитин

Кристаллическая структура эвлитина ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) относится к ортосиликатам, и атомы висмута имеют зонтичную координацию с тремя концевыми атомами кремнекислородных тетраэдров. Она показана в проекции *bc* на рисунке №4. Эвлитин (или висмутовая обманка) относится к группе бисмутоферрита, включающую в себя силикаты полуметаллов. Искусственно синтезируется из тонких окислов кремния и висмута при высоких температурах (800 градусов Цельсия) [1]

Параметры решетки и координаты для построения получены: Segal D.J., Santoro R.P., Newnham R.E., Zeitschrift fuer Kristallographia, Bd 123, 1966, s: 73-76 [4]

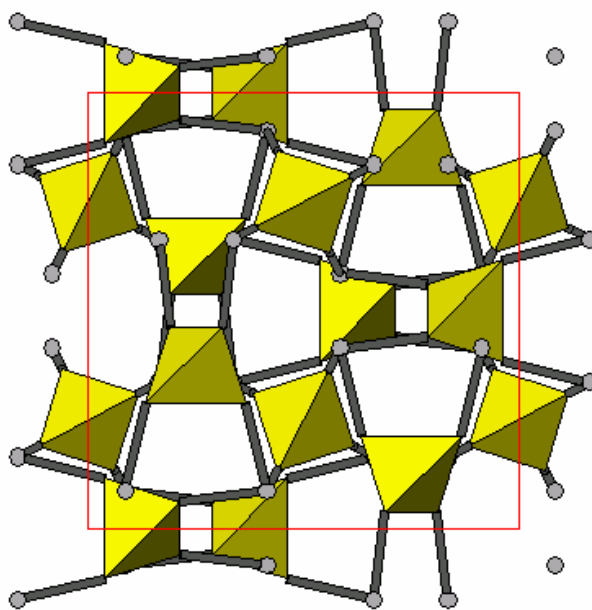


Рис.№4. Кристаллическая структура эвлитина в проекции *bc*.

Тетраэдрами показаны SiO_4 группы, шарами – атомы Bi . Также показаны связи между атомами Bi и концевыми атомами тетраэдров.

Силленит

Как отмечалось выше, был получен синтетический аналог минерала силленита. Его структура показана на рисунке №5 в проекции *bc*. В кубической ячейке имеются два независимых атома висмута, один из которых имеет правильную тетраэдрическую координацию, а второй — зонтичную с четвертым, несколько более удаленным атомом кислорода. Силленит принадлежит к группе сенармонтита, куда входят простые окислы полуметаллов. Формуле Bi_2O_3 отвечает два минерала — силленит с кубической структурой и бисмит с моноклинной (пространственная группа $P 2_1/c$). В природе данные минералы образуются в результате выветривания сульфидов и сульфосолей висмута.

Если в структуру силленита ввести небольшое количество атомов Si согласно формуле $Bi_{24}Si_2O_{40}$, то получившиеся кристаллы силленита с небольшим количеством кремния давно известны как перспективные материалы.

Параметры решетки и координаты для построения получены: Harwig H.A., Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, Z 444, 1978, s: 151-166 [4]

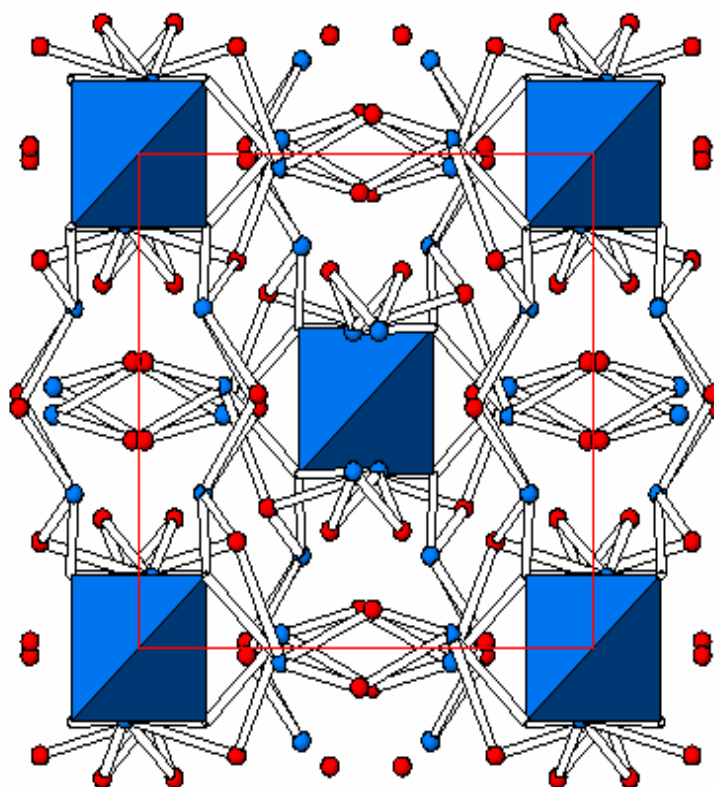
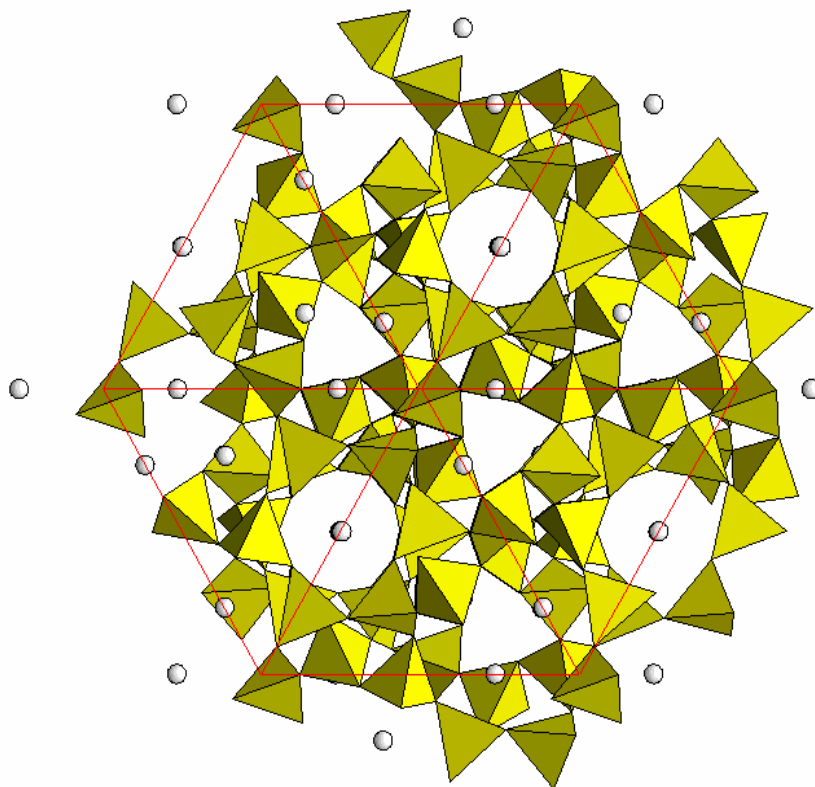


Рис.№5. Кристаллическая структура силленита в проекции bc .

Тетраэдрами показаны атомы висмута в правильной тетраэдрической координации с атомами кислорода, шарами – атомы висмута, имеющие зонтичную координацию, и атомы кислорода. Также показаны связи между атомами.

Боролейцит

Структура боролейцита ($K(BSi_2)O_6$) была ранее подробно описана и изучена. Она показана на рисунке №6 в проекции вдоль тройной оси, что позволяет увидеть в тетраэдрическом каркасе из B, Si - тетраэдров каналы, в которых расположены катионы калия.



Рис№6. Проекция структуры борoleyцита вдоль тройной оси.

Тетраэдрами показаны B, Si группировки с O, а шарами расположенные в каналах атомы K.

Борат свинца и карбонат свинца были получены и исследованы на кафедре ранее.

Рассмотрев полученные фазы и системы, в которых проводились опыты (см. таблицу №1), можно сделать вывод о том, что введение кремния в боратную систему привело к образованию вместо боратов свинца и висмута преимущественно силикатов, а также боросиликата калия и ряда сопутствующих фаз.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены краткие сведения о химии, минералогии боратов, боросиликатов и силикатов свинца и висмута.
2. Освоены методы гидротермального синтеза в лабораторных условиях и проведены 17 опытов
3. Освоены методы получения порошковых рентгенограмм на ДРОН-УМ1, а так же способ обработки и диагностики полученных спектров, выделено XII различных фаз.
4. Построены и рассмотрены структуры двух силикатов свинца и висмута, а также структура оксида висмута
5. Введение кремния в боратную систему привело к образованию вместо боратов свинца преимущественно силикатов свинца и висмута, а также боросиликата калия.

Список использованной литературы.

1. Справочник «Минералы», первый выпуск, том III.
2. Пушаровский Д.Ю. «Рентгенография минералов», ЗАО Геоинформмарк, Москва 2000.
3. Костов И.: Минералогия, изд. «МИР», Москва 1971
4. База данных ICSD
5. Годовиков А.А.: Минералогия, изд. «Недра», Москва 1983
6. Борисова (Корчемкина) Т.А. «Структуры новых боратов свинца и щелочных металлов. Кристаллохимия и систематика боратов на основе симметрично-топологического анализа OD-теории» - автореферат, Москва, 2004
7. Димитрова О.В. «Рост и морфология кристаллов. Гидротермальный синтез монокристаллов редкоземельных соединений», изд. Московского университета, 2005